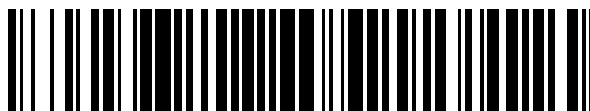


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 876**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/00** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10009293 .1**  
96 Fecha de presentación: **19.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2267070**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **Método para fabricar composiciones de polietileno**

30 Prioridad:  
**23.10.2006 US 853652 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.11.2012**

73 Titular/es:  
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (100.0%)**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:  
**MICHIE, WILLIAM;**  
**CHANG, DANE;**  
**HAZLITT, LONNIE;**  
**WHITED, STEPHANIE;**  
**KINNAN, MICHAEL;**  
**NEUBAUER, ANTHONY y**  
**HO, THOI**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 389 876 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

Método para fabricar composiciones de polietileno

La presente invención proporciona resinas de polietileno, composiciones que las comprenden y artículos preparados a partir de ellas. Las composiciones de la invención son particularmente apropiadas para usar en tuberías, revestimientos de tubos, cinta de irrigación por goteo y cañerías, películas y geomembranas.

Las composiciones de polietileno con una distribución de peso molecular multimodal (MWD), por ejemplo, un MWS bimodal, pueden ofrecer distintas ventajas en comparación con polietilenos unimodales u otras poliolefinas, en diversas aplicaciones, incluyendo aplicaciones en películas, tubos y cintas de goteo y tuberías. Algunas composiciones de polietilenos multimodales para usar en tubos se describen 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, WO 03/051937, WO 03/033586, WO 00/40620, patente U. S. 6.248.831, publicaciones japonesas Nros. 2004-217802 (Resumen), 2004-231844 (Resumen), 2003-253063 (Resumen), 2003-128848 (Resumen), 08-13428 (Resumen) y EP 0492656 B1.

Los tubos de polietileno han de tener las siguientes características: 1) una resistencia al impacto suficiente para resistir impactos durante la instalación y uso a largo plazo, (2) excelente durabilidad a largo plazo bajo presión de gas o de agua (específicamente, resistencia de fisuras por estrés ambiental (ESCR), resistencia de desarrollo de figuras lentas (SCG), resistencia a la propagación de fisuras rápidas (RCP) y resistencia a presión de fluencia interna) y (3) excelentes propiedades a temperaturas de rendimiento de reventamiento de 23 °C y 60 °C, y una excelente estabilización contra la degradación térmica y oxidativa durante la extrusión, y aplicaciones de uso final como para aplicaciones de tubos, cintas de goteo y cañerías y tubos domésticos, donde se requiere una resistencia a degradación de ambientes de oxígeno y agua clorada a temperaturas elevadas (hasta 70 °C a 90 °C). Además, en la fabricación de los tubos, la resina para tubos debe exhibir excelente resistencia al pandeo proveniente del flujo por gravedad para una exitosa extrusión de un tubo de pared pesada de gran diámetro, con mínima excentricidad de espesor de pared. Del mismo modo, las resinas de película necesitan exhibir un mejor equilibrio de capacidad de extrusión, estabilidad al burbujeo, valor de caída de la bola, propiedades ténsiles y de desgarro y FAR (clasificación de aspecto de las películas), mientras son capaces de ser exitosamente extruidas en todas las velocidades de línea requeridas comercialmente.

Hay una necesidad de una resina para tubos de gas natural de polietileno de densidad media (MDPE) para la industria, que ofrece una combinación ventajosamente balanceada de propiedades térmicas, mecánicas y de procesamiento. También hay una necesidad de tubos que tienen una mejor durabilidad o mejor resistencia al desarrollo de fisuras lentas (SCG), mejor resistencia a propagación de fisuras rápidas (RCP), mejor estabilización de las resinas y mejor rendimiento de reventamiento a largo plazo a 60 °C y elevadas temperaturas, con buen rendimiento al reventamiento a largo plazo a 23 °C. Algunas de las tecnologías de tuberías usadas en la actualidad pueden lograr un buen rendimiento en SCG, RCP y rendimiento de reventamiento a largo plazo a 23 °C, pero carecen del equivalente rendimiento de reventamiento a largo plazo a 60 °C. Otra tecnología de tuberías usada en la actualidad puede lograr un buen rendimiento de reventamiento a largo plazo a 23 °C y a 60 °C y SCG, pero carecen de rendimiento de SCG y RCP superior. Un principal objeto de esta invención consiste en proporcionar composiciones que se puedan usar en la formación de tubos que satisfagan las necesidades de rendimiento de mejor SCG, RCP y rendimiento de reventamiento a largo plazo a 60 °C y mayores temperaturas, mientras que mantiene un buen rendimiento a largo plazo a 23 °C. Las composiciones de las referencias observadas con anterioridad no satisfacen la combinación de características de composición y propiedades de las composiciones de la invención y los artículos descritos más abajo.

#### Síntesis de la invención

La invención proporciona una composición que comprende una mezcla, en la que dicha mezcla comprende un interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y un interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular y

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

en la que el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular es un interpolímero a base de 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 fusión (I2) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; y

en la que la mezcla tiene un pico simple en un perfil ATREF de elución a más de 30 °C, y tiene un coeficiente de peso molecular medio en viscosidad (CMv) inferior a -0,0032 en log(Mv calculado) versus temperatura de elución, dicho CMv calculado en el intervalo de temperaturas de elución de 70 °C a 90 °C, y en la que Mv es el peso molecular medio en viscosidad;

y en la que el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno-olefina de alto peso molecular, y/o la mezcla es una mezcla in situ.

En otro aspecto más, la invención proporciona artículos, cada uno de los cuales comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención tal como se describe en la presente.

5 Breve descripción de los dibujos

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

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

10 La Figura 30 es un esquema de regiones de tubos, una paralela a la dirección de la máquina (MD) durante la extrusión y la otra, perpendicular a la dirección MD.

La Figura 31 representa dos barridos de líneas representativos (promedio de 60 líneas por muestra) perpendiculares a la dirección de la máquina (MD) en la fabricación del tubo (el tubo 3 es conforme a la invención y el tubo 1 es comparativo).

15 La Figura 32 representa dos barridos de líneas representativos (promedio de 60 líneas por muestra) paralelos a la dirección de la máquina (MD) en la fabricación del tubo (el tubo 3 es conforme a la invención y el tubo 1 es comparativo).

La Figura 33 representa impacto de Charpy versus temperatura (°C) para una composición de la invención (perfil superior) y cinco composiciones comparativas (perfiles inferiores).

Descripción detallada de la invención

20 La invención proporciona una composición de polietileno que se puede usar en la fabricación de tubos con mayor resistencia al desarrollo de fisuras lentas (SCG) como a la propagación de fisuras rápidas (RCP) y con mayor rendimiento de reventamiento a largo plazo a 60 °C. Además, se halló que algunas de estas composiciones también tienen un mayor rendimiento de reventamiento hasta e inclusive 90 °C. Las composiciones de la invención logran propiedades de tubos superiores incluyendo, pero sin limitación, SCG, RCP y rendimiento de reventamiento a largo plazo a 60 °C, cuando se comparan con resinas existentes en el mercado a base de Cr. También se proporciona un paquete de estabilización de la invención dirigido a la degradación térmica y oxidativa y estabilización contra degradación UV para rendimiento de reventamiento a largo plazo en aplicaciones de plomería domésticas (hasta 70 °C a 90 °C).

30 La invención proporciona composiciones de polietileno que comprenden una mezcla de interpolímeros a base de polietileno, en la que el comonomero y la distribución de peso molecular se ajustan para proporcionar una mezcla final que muestra un pico único en un perfil ATREF de elución a más de 30 °C y que tiene un coeficiente de peso molecular medio en viscosidad (CMv) inferior a -0,0032 en log(Mv calculado) versus temperatura de elución, dicho CMv calculado en el intervalo de temperaturas de elución de 70 °C a 90 °C. Aquí, CMv es el peso molecular medio en viscosidad.

35 Las composiciones de la invención tienen varios usos potenciales, incluyendo, pero sin limitación, tubos, tal como se trató con anterioridad, y cinta de goteo y sistema de tuberías para uso agrícola, películas, revestimientos (por ejemplo, revestimientos de tubos) y geomembranas. La combinación de excelente ESCR, SCG y rendimiento de reventamiento a alta temperatura a largo plazo convierte a las composiciones de la invención en un complemento natural en el mercado de los tubos y las películas. Además, las composiciones de la invención pueden ser modificadas por azidas para formar artículos de manufactura, tales como tubos y geomembranas, con mejor resistencia al pandeo y a SCG respecto de resinas convencionales a base de Cr.

40 La invención proporciona una nueva composición de polietileno para fabricar tubos para el transporte de agua, aceite o gas y otros productos tales como láminas, películas, cintas, fibras, tapas y cierres, geomembranas y artículos moldeados por procesos de moldeo, incluyendo moldeo por soplado, moldeo por compresión y moldeo por inyección (por ejemplo, el moldeo por inyección de accesorios de tubería).

45 Tal como se trató con anterioridad, la invención proporciona una composición que comprende una mezcla, en la que dicha mezcla comprende un interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y un interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular, y

50 en la que el interpolímero a base de polietileno de alto peso molecular es un interpolímero lineal y, con preferencia, un interpolímero a base de 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 fusión de carga alto (I21) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min y

- en la que el interpolímero a base de polietileno de alto peso molecular es un interpolímero lineal y, con preferencia, un interpolímero a base de 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 fusión (I2) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; y
- 5 en la que la mezcla tiene un pico simple en un perfil ATREF de elución a más de 30 °C, y tiene un coeficiente de peso molecular medio en viscosidad (CMv) inferior a -0,0032 en log(Mv calculado) versus temperatura de elución, dicho CMv calculado en el intervalo de temperaturas de elución de 70 °C a 90 °C, y en la que Mv es el peso molecular medio en viscosidad;
- en la que el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/  $\alpha$ -olefina de alto peso molecular, y/o la mezcla es una mezcla in situ.
- 10 En otra forma de realización, la mezcla es una mezcla in situ.
- En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular tiene una densidad de 0,9229 g/cc a 0,9271 g/cc.
- En otra forma de realización, el CMv es inferior a -0,0036. En otra forma de realización, el CMv es inferior a -0,0040. En otra forma de realización, el CMv es inferior a -0,0090.
- 15 En otra forma de realización, la composición tiene una densidad de 0,930 g/cc a 0,945 g/cc. En otra forma de realización, la composición tiene una densidad inferior a 0,945 g/cc. En otra forma de realización, la composición tiene una densidad inferior o igual a 0,942 g/cc.
- En otra forma de realización, la composición tiene un índice de fusión I2 de 0,15 a 0,8 g/10 min y una densidad superior a 0,9375 g/cc. En otra forma de realización, la composición tiene un índice de fusión I2 de 0,4 a 0,8 g/10 min.
- 20 En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene una densidad inferior a 0,955 g/cc. En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene una densidad inferior a 0,954 g/cc. En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene una densidad inferior a 0,953 g/cc. En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene una densidad inferior a 0,950 g/cc. En ciertas formas de realización, la densidad del componente de bajo peso molecular puede ser de hasta 0,957 g/cc.
- 25 En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero lineal heterogéneamente ramificado. En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular es un interpolímero lineal heterogéneamente ramificado.
- 30 En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene un índice de fusión (I2) de 10 g/10 min a 40 g/10 min. En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene un índice de fusión (I2) de 15 g/10 min a 35 g/10 min.
- En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular está presente en una cantidad de 45 al 55% en peso (% div. calculado), en base a la suma en peso del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular.
- 35 En otra forma de realización, la composición tiene un índice de fusión I2 de 0,05 g/10 min a 0,5 g/10 min. En otra forma de realización más, la composición tiene una relación I21/I2 de 30 a 80. En otra forma de realización, la composición tiene una relación I21/I2 de 40 a 75 o de 45 a 75.
- 40 En otra forma de realización, la mezcla tiene menos de 0,5 vinilos/1000 carbonos, o con preferencia, menos de 0,4 vinilos/1000 carbonos y, con mayor preferencia, menos de 0,3 vinilos/1000 carbonos.
- En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular tiene un valor de g' es uno o más.
- En otra forma de realización más, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En otra forma de realización, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada del grupo que consiste en  $\alpha$ -olefinas C3 a C10. En otra forma de realización más, la  $\alpha$ -olefina es, con preferencia, propileno, 1-buteno, 1-pepteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno y, con mayor preferencia, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y, con mayor preferencia aún, 1-hexeno.
- 45 En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En otra forma de realización, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada del grupo que consiste en  $\alpha$ -olefinas C3 a C10. En otra forma de realización más, la  $\alpha$ -olefina está seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-pentano, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno y, con mayor preferencia, propileno, 1-
- 50

## ES 2 389 876 T3

buteno, 1-hexeno y 1-octeno y, con mayor preferencia aún, 1-hexeno.

Una composición de la invención puede tener una combinación de dos o más formas de realización, tal como se describe en la presente.

5 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

En una forma de realización, el artículo tiene un impacto de Charpy, a 23 °C, mayor o igual a 80 kJ/m<sup>2</sup>, tal como se determina por la norma ISO 179 (versión 2000).

En otra forma de realización, el artículo cumple todos los requerimientos de CSA Z245.1 y tiene un impacto de Charpy, a 23 °C, mayor o igual a 80 kJ/m<sup>2</sup>, tal como se determina por la norma ISO 179 (versión 2000).

10 En otra forma de realización, el artículo es un artículo moldeado por soplado. En otra forma de realización, el artículo es un artículo moldeado por inyección. En otra forma de realización, el artículo es un artículo moldeado por compresión.

En otra forma de realización, el artículo es una cinta de goteo. En otra forma de realización, la cinta de goteo es una cinta agrícola. En otra forma de realización, el artículo es una geomembrana.

15 En otra forma de realización, el artículo está seleccionado de un tubo, un revestimiento, un artículo moldeado por soplado, un artículo moldeado por inyección o un artículo moldeado por compresión.

En otra forma de realización, un artículo de la invención tiene un PENT mayor que 1000 horas, con preferencia, mayor que 3000 horas y, con mayor preferencia, mayor que 5000 horas y, con mayor preferencia aún, mayor que 9000 horas.

20 En otra forma de realización, el artículo tiene un impacto de Charpy a 23 °C mayor o igual a 80 kJ/m<sup>2</sup>, con preferencia, mayor o igual a, 100 kJ/m<sup>2</sup>, tal como se determina por la norma ISO 179 (versión 2000). En otra forma de realización, el artículo tiene un impacto de Charpy a 0 °C mayor o igual a 70 kJ/m<sup>2</sup>, con preferencia, mayor o igual a 100 kJ/m<sup>2</sup>, tal como se determina por la norma ISO 179 (versión 2000). En otra forma de realización, el artículo tiene un impacto de Charpy a -20 °C mayor o igual a 50 kJ/m<sup>2</sup>, con preferencia, mayor o igual a 60 kJ/m<sup>2</sup>, determinado por la norma ISO 179 (versión 2000). En otra forma de realización, el artículo tiene un impacto de Charpy a -40 °C mayor o igual a 20 kJ/m<sup>2</sup>, con preferencia, mayor o igual a 40 kJ/m<sup>2</sup>, tal como se determina por la norma ISO 179 (versión 2000).

25 En otra forma de realización, la invención proporciona un tubo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En otra forma de realización, el tubo tiene un rendimiento de reventamiento a 60 °C que cumple con la base de diseño hidrostático de 7 MPa (1000 psi), de acuerdo con la norma ASTM D-2837-04, En otra forma de realización, el tubo tiene un rendimiento de reventamiento a 60 °C que cumple con la base de diseño hidrostático de 7 MPa (1000 psi), de acuerdo con la norma ASTM D-2837-04 y en donde el tubo aprueba el protocolo de ensayo de validación de reventamiento primario a 60 °C según PPI TR#3, sección F.4.12 (versión 2003) y mantuvo el rendimiento de reventamiento a 90 °C y 4-8 MPa (690 psi) de tensión periférica, durante 3800 horas, sin fallar. En otra forma de realización, el tubo se colorea con uno o varios colores seleccionados del grupo que consiste en blanco, amarillo, anaranjado, marrón y negro. En otra forma de realización más, el tubo se colorea con negro con marcas amarillas o con una o varias rayas marrones.

30 En otra forma de realización, el tubo es un tubo SDR 11 de 20,3 cm (8 pulgadas), del tamaño según la norma ASTM D-2513-07 y tiene una temperatura crítica de propagación de fisuras rápidas, T<sub>c</sub>, inferior a 0 °C, a una presión interna de 6 bar, de acuerdo con el método ISO 13477.

En otra forma de realización, el tubo es un tubo SDR 11 de 20,3 cm (8 pulgadas), del tamaño según la norma ASTM D-2513-07 y tiene una temperatura crítica de propagación de fisuras rápidas, T<sub>c</sub>, inferior a 5 °C, a una presión interna de 6 bar, de acuerdo con el método ISO 13477.

35 En otra forma de realización, el tubo es un tubo SDR 11 de 20,3 cm (8 pulgadas), del tamaño según la norma ASTM D-2513-07 y tiene una temperatura crítica de propagación de fisuras rápidas, T<sub>c</sub>, inferior a 0 °C, a una presión interna de 6 bar, de acuerdo con el método ISO 13477 y en donde el tubo tiene un rendimiento de reventamiento a 60 °C que cumple con la base de diseño hidrostático de 7 MPa (1000 psi), de acuerdo con la norma ASTM D-2837-04 y en donde el tubo aprueba el protocolo de ensayo de validación de reventamiento primario a 60 °C según PPI TR#3, sección P.4.1.2 (versión 2003) y mantuvo el rendimiento de reventamiento a 90 °C y 4,83 MPa (690 psi) de tensión periférica, durante 3800 horas, sin fallar.

40 En otra forma de realización, el tubo tiene un valor de perfilometría perpendicular promedio Ra inferior a 10. En otra forma de realización, el tubo tiene un valor de perfilometría paralela promedio Ra inferior a 10.

- En otra forma de realización, el tubo es un tubo de "uso doméstico". En otra forma de realización, el tubo se usa para fines de plomería.
- 5 En otra forma de realización, el tubo es un tubo de gas natural. En otra forma de realización, el tubo se colorea con al menos un color seleccionado del grupo que consiste en blanco, amarillo, anaranjado, marrón o negro con rayas amarillas, anaranjadas, marrones y combinaciones de ellos.
- 10 En otra forma de realización, la invención proporciona un revestimiento formado a partir de una composición de la invención. En otra forma de realización, el revestimiento es un revestimiento de tubo. En otra forma de realización, el revestimiento es un revestimiento de tubo de acero. En otra forma de realización, el revestimiento es un revestimiento superior para tubo de acero. Estos revestimientos se pueden usar para proteger tubos y otros artículos de la corrosión. En otra forma de realización, la composición has un impacto de Charpy a 23 °C mayor o igual a 80 kJ/m<sup>2</sup>, con preferencia, mayor o igual a 100 kJ/m<sup>2</sup>, tal como se determina por la norma ISO 179 (versión 2000). En otra forma de realización, la composición tiene un impacto de Charpy a 0 °C mayor o igual a 70 kJ/m<sup>2</sup>, con preferencia, mayor o igual a 100 kJ/m<sup>2</sup>, tal como se determina por la norma ISO 179 (versión 2000). En otra forma de realización, la composición tiene un impacto de Charpy a -20 °C mayor o igual a 50 kJ/m<sup>2</sup>, con preferencia, mayor o igual a 60 kJ/m<sup>2</sup>, tal como se determina por la norma ISO 179 (versión 2000). En otra forma de realización, la composición tiene un impacto de Charpy a -40 °C mayor o igual a 20 kJ/m<sup>2</sup>, con preferencia, mayor o igual a 40 kJ/m<sup>2</sup>, tal como se determina por la norma ISO 179 (versión 2000).
- 15 La invención también proporciona una película que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.
- 20 Un artículo de la invención puede tener una combinación de dos o más formas de realización tal como se describe en la presente.
- Un método de preparación de una composición que comprende una mezcla, en donde dicha mezcla comprende un interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y un interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular, comprende las etapas de:
- 25 a) polimerizar ya sea el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular o el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular, en un primer reactor, en presencia de un sistema de catalizadores de Ziegler-Natta, para formar un primer producto interpolimérico;
- b) transferir el primer producto interpolimérico a otro reactor; y
- 30 c) polimerizar, en el otro reactor, el interpolímero a base de etileno que no se produjo en el primer reactor, en presencia del sistema de catalizadores de Ziegler-Natta; y
- en donde el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado y tiene una densidad de 0,922 g/cc a 0,929 g/cc y un índice de fusión de carga alto (I21) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min y
- 35 en donde el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular es un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado y tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,955 g/cc y un índice de fusión (I2) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; y
- 40 en donde la mezcla tiene un pico simple en un perfil ATREF de elución a más de 30 °C, y tiene un coeficiente de peso molecular medio en viscosidad (CMv) menos de -0,0032 en log(Mv calculado) versus temperatura de elución, dicho CMv calculado en el intervalo de temperaturas de elución de 70 °C a 90 °C y en donde Mv es el peso molecular medio en viscosidad y en donde el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina y/o la mezcla es un mezcla in situ.
- En una forma de realización, las polimerizaciones tienen lugar en al menos dos reactores. En otra forma de realización, las polimerizaciones tienen lugar en dos reactores. En otra forma de realización, al menos un reactor es un reactor en fase gaseosa.
- 45 En otra forma de realización, se alimenta catalizador sólo en un primer reactor.
- En otra forma de realización, la polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y/o el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene lugar en una polimerización en fase gaseosa.
- En otra forma de realización, la polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y/o el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene lugar en una polimerización en suspensión.
- 50 En otra forma de realización, la polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene lugar cada una en un reactor en fase gaseosa y en

donde los reactores se operan en serie. En otra forma de realización, no se añade catalizador al segundo reactor.

En otra forma de realización, la polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y/o el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene lugar en una combinación de polimerización en fase gaseosa/en suspensión.

- 5 En otra forma de realización, la polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y/o el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular de tiene lugar en presencia de un catalizador de Ziegler/Natta.

En otra forma de realización, la polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y/o el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene lugar en presencia de un catalizador de metaloceno.

- 10 En otra forma de realización, la polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y/o el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene lugar en presencia de un compuesto metálico seleccionado del grupo que consiste en compuesto metálico de vanadio, compuesto metálico de zirconio, compuesto metálico de hafnio y compuesto metálico de titanio.

- 15 En otra forma de realización, la polimerización en fase gaseosa tiene lugar en presencia de un agente de condensación inducido y en donde el punto de condensación del gas de circulación es inferior a la temperatura de entrada del gas de recirculación. En otra forma de realización, el agente de condensación inducido es isopentano o hexano.

- 20 La invención también proporciona un método de preparación de una composición de la invención, donde dicho método comprende la polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular en un reactor y en presencia de sistemas de dos catalizadores de Ziegler-Natta.

Un método de preparación de una composición de la invención comprende las etapas de:

- 25 a) polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular en un primer reactor y en presencia de sistemas de dos catalizadores de Ziegler-Natta para formar un primer producto polimérico;
- b) transferencia del primer producto polimérico a un segundo reactor; y
- c) polimerización también del primer producto polimérico en el segundo reactor.

La invención también proporciona un método de preparación de una composición de la invención, donde dicho método comprende:

- 30 a) polimerización del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular o el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular en un primer reactor y en presencia de un primer sistema de catalizadores de Ziegler-Natta, para formar un primer producto polimérico;
- b) transferencia del primer producto interpolímero a un segundo reactor; y
- 35 c) polimerización, en el segundo reactor, del interpolímero a base de etileno que no se produjo en el primer reactor, en presencia de un segundo sistema de catalizadores de Ziegler-Natta.

Un método puede tener una combinación de dos o más formas de realización tal como se describe en la presente.

Las composiciones de la invención, mezclas y artículos y los métodos descritos pueden comprender cada uno una combinación de dos o más de las respectivas formas de realización, tal como se describe en la presente. Otros detalles de las formas de realización de la invención se describen más abajo.

#### 40 Composición polimérica

Tal como se trató con anterioridad, las composiciones de la invención comprenden una mezcla que contiene un interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y un interpolímero a base de polietileno de bajo peso molecular. A continuación, se describen características adicionales de estos componentes.

##### El componente de alto peso molecular (HMW)

- 45 El interpolímero a base de etileno de alto peso molecular tiene una densidad mayor o igual a 0,922 g/cc, con preferencia, mayor o igual a 0,9225 g/cc y, con mayor preferencia, mayor o igual a 0,923 g/cc. En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular tiene una densidad inferior o igual a 0,929 g/cc, con preferencia, inferior o igual a 0,928 g/cc y, con mayor preferencia, inferior o igual a 0,927 g/cc. En otra forma de

realización, la densidad del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular está en el intervalo de 0,922 a 0,928 g/cc y con preferencia, en el intervalo de 0,9229 a 0,9271 g/cc. Cuando la densidad es mayor que 0,929 y/o menos de 0,922, el rendimiento de reventamiento a 60 °C sufre.

5 El interpolímero a base de etileno de alto peso molecular tiene un índice de fusión de carga alto, I21 (190 °C, 21,6 kg de peso, ASTM 1238-03) mayor o igual a 0,20, con preferencia, mayor o igual a 0,25 y, con mayor preferencia, mayor o igual a 0,30 (unidades de gramos por 10 minutos). En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular tiene un índice de fusión de carga alto I21 inferior o igual a 1,0, con preferencia, inferior o igual a 0,9 y, con mayor preferencia, inferior o igual a 0,8. En otra forma de realización más, el I21 varía de 0,20 a 1,0 gramos por 10 minutos y, con preferencia, de 0,25 a aproximadamente 1,0 gramos por 10 minutos. 10 Cuando el I21 es mayor que 1,0 o menor que 0,20, el rendimiento de reventamiento a largo plazo a 60 °C sufre.

El interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En una forma de realización, la  $\alpha$ -olefina es una  $\alpha$ -olefina C3-C20, una  $\alpha$ -olefina C4-C20 y, con mayor preferencia, una  $\alpha$ -olefina C4-C12 y, con mayor preferencia aún, una  $\alpha$ -olefina C4-C8 y, con máxima preferencia, una  $\alpha$ -olefina C6-C8.

15 El término "interpolímero", tal como se usa en la presente, se refiere a un polímero que tiene polimerizados dentro al menos dos monómeros. Incluye, por ejemplo, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros. Tal como se trató con anterioridad, incluye en particular un polímero preparado por polimerización de etileno con al menos un comonómero, típicamente una alfa-olefina ( $\alpha$ -olefina) de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20) o 4 a 20 átomos de carbono (C4-C20) o 4 a 12 átomos de carbono (C4-C12) o 4 a 8 átomos de carbono (C4-C8) o 6 a 8 átomos de carbono (C6-C8). Las  $\alpha$ -olefinas incluyen, pero sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Las  $\alpha$ -olefinas de especial preferencia incluyen 1-hexeno y 1-octeno y, con mayor preferencia, 1-hexeno. La  $\alpha$ -olefina es, de forma deseable, una  $\alpha$ -olefina C3-C10 y, más deseablemente, una  $\alpha$ -olefina C3-C8 y, más deseablemente aún, una  $\alpha$ -olefina C6-C8. 20

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

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

El componente de alto peso molecular puede comprender una combinación de dos o más formas de realización tal como se describe en la presente.

### 35 El componente de bajo peso molecular (LMW)

40 El interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene una densidad mayor o igual a 0,940 g/cc, con preferencia, mayor o igual a 0,942 g/cc y, con mayor preferencia, mayor o igual a 0,945 g/cc. En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene una densidad inferior o igual a 0,957 g/cc, con preferencia, inferior o igual a 0,955 g/cc. En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene una densidad inferior o igual a 0,953 g/cc. En otra forma de realización, la densidad varía de 0,940 a 0,955 g/cc y con preferencia, de 0,946 a 0,955 g/cc. Típicamente, cuando la densidad es mayor que 0,955 g/cc, el rendimiento de reventamiento a 60 °C no es mayormente óptimo. Cuando la densidad es inferior a 0,940 g/cc, el rendimiento de reventamiento a 60 °C sufrirá.

45 El interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene un índice de fusión, I2 (190 °C, 2,16 kg de peso, ASTM 1238-03) mayor o igual a 6, con preferencia, mayor o igual a 7 y, con mayor preferencia, mayor o igual a 8 (unidades de gramos por 10 minutos). En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular tiene un índice de fusión, I2, inferior o igual a 50, con preferencia, inferior o igual a 47 y, con mayor preferencia, inferior o igual a 45. En otra forma de realización, el índice de fusión varía de 6 a 50 gramos por 10 minutos, con preferencia, está en el intervalo de 8 a 47 gramos por 10 minutos, con mayor preferencia, en el 50 intervalo de 10 a 45 gramos por 10 minutos y, con mayor preferencia aún, de 15 a 25 gramos por 10 minutos. Cuando el I2 es mayor que 50 o menor que 6, el rendimiento de reventamiento a 60 °C sufrirá.

55 En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. En otra forma de realización, la  $\alpha$ -olefina es una  $\alpha$ -olefina C3-C20, con preferencia, una  $\alpha$ -olefina C4-C20 y, con mayor preferencia, una  $\alpha$ -olefina C4-C12 y, con mayor preferencia aún, una  $\alpha$ -olefina C4-C8 y, con máxima preferencia, una  $\alpha$ -olefina C6-C8. Las  $\alpha$ -olefinas incluyen, pero sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno,



1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Las  $\alpha$ -olefinas de especial preferencia incluyen 1-hexeno y 1-octeno y, con mayor preferencia, 1-hexeno. La  $\alpha$ -olefina es, deseablemente una  $\alpha$ -olefina C3-C8 y, más deseablemente, una  $\alpha$ -olefina C4-C8 y, de forma más deseada, una  $\alpha$ -olefina C6-C8.

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

10 En una forma de realización preferida, el componente de bajo peso molecular es un copolímero de etileno/1-hexeno. En otra forma de realización, el copolímero de etileno/1-hexeno tiene una relación de hexeno/etileno (C6/C2) de 0,01 a 0,065. En otra forma de realización 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 formas de realización tal como se describe en la presente.

15 En una forma de realización preferida, el componente LMW se determina operando un grupo conocido de condiciones de reactores para producir el índice de fusión del componente deseado y la densidad. Estas condiciones se determinan produciendo ese producto solo para determinar la temperatura apropiada del reactor, las relaciones H2/C2 y C6/C2, que luego se usan cuando se opera el componente LMW, como el segundo reactor, en serie, para producir el índice de fusión y la densidad deseados.

20 Un proceso preferido para producir el componente LMW solo es el siguiente. El etileno se copolimeriza con 1-hexeno en un reactor de lecho fluido. La polimerización se lleva a cabo de forma continua después de alcanzar el equilibrio, en las respectivas condiciones, tal como se establece en las tablas (ver las Tablas 1 A y 1 B) siguientes. La polimerización se inicia alimentando de forma continua el catalizador y el cocatalizador en un lecho fluido de gránulos de polietileno, junto con etileno, 1-hexeno e hidrógeno. Los gases inertes, nitrógeno e isopentano compensan la presión restante en los reactores. Luego se pudo desarrollar un modelo de estos datos y usar para controlar este segundo componente del reactor.

25

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 (psi)	2,8 (399)	2,79 (398)	2,8 (399)	2,8 (399)	2,1 (299)	2,1 (299)	2,1 (299)
C2 presión parcial MPa (psi)	0,63 (90,0)	0,63 (90,0)	0,629 (89,9)	0,63 (90,0)	0,51 (73,3)	0,52 (73,5)	0,37 (52,3)
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
IC5%	0,867	0,820	0,860	0,842	0,283	0,329	0,383
Tasa de alimentación de catalizador ul/hr	4,8	3,5	5,4	5,4	3	3	3
Cocatalizador	2,5% TEAL	2,5% TEAL	2,5% TEAL	2,5% TEAL	2,5% TEAL	2,5% TEAL	2,5% TEAL
Tasa de alimentación de cocat cc/hr	210	183	231	210	128	130	134
Tasa de producción kg/hr (lb/hr)	12,8 (28,3)	12,8 (28,3)	11,2 (24,6)	12,0 (26,5)	11,3 (25,0)	11,29 (24,9)	11,29 (24,9)

ES 2 389 876 T3

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Peso del lecho kg (lbs)	38,0 (83,7)	38,0 (83,7)	37,8 (83,3)	37,7 (83,1)	30,1 (66,4)	30,3 (66,8)	30,2 (66,6)
Densidad del lecho fluido kg/m <sup>3</sup> (lb/ft <sup>3</sup> )	211,4 (13,2)	195,4 (12,2)	232,3 (14,5)	227,5 (14,2)	190,6 (11,9)	189,0 (11,8)	187,4 (11,7)
Volumen del lecho m3 (ft3)	0,18 (6,3)	0,20 (6,9)	0,16 (5,7)	0,17 (5,9)	0,159 (5,6)	0,16 (5,7)	0,16 (5,7)
Tiempo de residencia, hr	3,0	3,0	3,4	3,1	2,7	2,7	2,7
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m3 (lb/hr/ft3)	72,1 (4,5)	65,7 (4,1)	68,9 (4,3)	72,1 (4,5)	72,1 (4,5)	70,5 (4,4)	70,5 (4,4)

TABLA 1B: Propiedades de la resina

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Índice de flujo, dg/min I2	21,3	7,4	65,6	48,5	19,73	17,80	22,93
Índice de fusión, dg/min I5	61,0	21,1	187,1	137,9	56,6	51,2	66,0
Índice de flujo, 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
Titanio residual, ppm	1,74	1,42	2,14	2,18	2,36	2,34	3,28
Aluminio 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	56,0	83,0	38,8
Densidad aparente, kg/m <sup>3</sup> (lb/ft <sup>3</sup> )	355,6 (22,2)	306,0 (19,1)	387,7 (24,2)	378,0 (23,6)	355,6 (22,2)	360,4 (22,5)	347,6 (21,7)
APS mm (pulg)	0,584 (0,023)	0,711 (0,028)	0,533 (0,021)	0,533 (0,021)	0,584 (0,023)	0,660 (0,026)	0,483 (0,019)
Productos finos, % en peso menos de malla 120	2,40	1,06	2,20	2,93	2,04	1,80	4,52

Interpolímeros lineales a base de etileno

- 5 Tal como se trató con anterioridad, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular son cada uno un interpolímero lineal a base de etileno y con preferencia, un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado o lineal homogéneamente ramificado. La

- expresión "interpolímero lineal a base de etileno", tal como se usa en la presente, se refiere a un interpolímero que carece de ramificaciones de cadena larga o que carece de cantidades mensurables de ramificaciones de cadena larga, tal como se determina por medio de técnicas conocidas en el arte como espectroscopia RMN (por ejemplo, <sup>13</sup>C RMN, tal como describen Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), pp. 285-293). Los interpolímeros ramificados de cadena larga se describen en las patentes U. S. Nros. 5.272.236 y 5.278.272. Tal como se sabe de la técnica, los interpolímeros lineales heterogéneamente ramificados y lineales homogéneamente ramificados tienen ramificaciones de cadena corta debido a su incorporación de comonomeros en la cadena polimérica en crecimiento.
- Las expresiones "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (o interpolímero), en donde el comonomero de alfa-olefina se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula polimérica dada y sustancialmente todas las moléculas poliméricas tienen la misma relación de etileno a comonomero. Estos interpolímeros se preparan típicamente usando un sistema de catalizadores de metaloceno.
- Los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados son interpolímeros de etileno que carecen de ramificaciones de cadena larga (o cantidades mensurables de ramificaciones de cadena larga), pero sí tienen ramificaciones de cadena corta, derivados del comonomero polimerizado en el interpolímero y en donde el comonomero se distribuye de forma homogénea, tanto dentro de la misma cadena polimérica como entre cadenas poliméricas diferentes. Los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga, como es el caso de polímeros de polietileno lineales de baja densidad o polímeros de polietileno lineales de alta densidad, preparados usando procesos de polimerización de distribución uniforme de las ramificaciones, tal como describe, por ejemplo, Elston en la patente U. S. 3.645.992.
- Los ejemplos comerciales de interpolímeros lineales homogéneamente ramificados de etileno/ $\alpha$ -olefina incluyen polímeros TAFMER<sup>TM</sup> proporcionados por Mitsui Chemical Company y polímeros EXACT<sup>TM</sup> y EXCEED<sup>TM</sup> proporcionados por ExxonMobil Chemical Company.
- En una forma de realización preferida, el interpolímero a base de etileno es un interpolímero de etileno lineal heterogéneamente ramificado. Los interpolímeros de etileno heterogéneamente ramificados incluyen, pero sin limitación, interpolímeros de etileno y una  $\alpha$  varias -olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>. Los interpolímeros de etileno heterogéneamente ramificados se pueden preparar usando sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta. Tanto la distribución del peso molecular como la distribución de las ramificaciones de cadena corta, que provienen cada uno de la copolimerización de -olefinas (o comonomeros), son relativamente amplias en comparación con interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados y lineales, sustancialmente lineales homogéneamente ramificados. Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados se pueden preparar en un proceso en fase en solución, suspensión o gas usando un catalizador de Ziegler-Natta. Por ejemplo, ver la patente U. S. N.º 4.339.507. Los interpolímeros a base de etileno lineales heterogéneamente ramificados difieren de los interpolímeros a base de etileno homogéneamente ramificados, primariamente en su distribución de ramificaciones de comonomeros. Por ejemplo, los interpolímeros heterogéneamente ramificados tienen una distribución de ramificaciones en donde las moléculas poliméricas no tienen la misma relación de etileno a comonomero. Por ejemplo, los polímeros LLDPE heterogéneamente ramificados tienen una distribución de ramificaciones que incluyen una porción altamente ramificada (similar a polietileno de densidad muy baja), una porción de ramificación media (similar a un polietileno ramificado medio) y una porción esencialmente lineal (similar a polietileno homopolimérico lineal).
- Tal como se trató con anterioridad, los interpolímeros a base de etileno heterogéneamente ramificados se preparan típicamente con un sistema de catalizadores de Ziegler/Natta. Estos interpolímeros lineales carecen de ramificaciones de cadena larga o cantidades mensurables de ramificaciones de cadena larga, tal como se trató con anterioridad.
- Los interpolímeros a base de etileno heterogéneamente ramificados incluyen, pero sin limitación, polietileno lineal de densidad media (LMDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE) y polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE). Los polímeros comerciales incluyen p DOWLEX<sup>TM</sup>, polímeros ATTANE<sup>TM</sup>, polímeros TUFLIN<sup>TM</sup> y polímeros FLEXOMER<sup>TM</sup> (todos de The DOW Chemical Company) y polímeros LLDPE ESCORENE<sup>TM</sup> (de Exxon Mobil).
- En una forma de realización preferida, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular se prepara usando un sistema de catalizadores de Ziegler/Natta y el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular se prepara usando un sistema de catalizadores de Ziegler/Natta.
- En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado y el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular es un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado.

Mezcla de polietileno

5 Tal como se trató con anterioridad, la mezcla de polietileno de la invención comprende un interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y un interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular. En una forma de realización, la mezcla es una mezcla in situ. Una mezcla in situ se forma en un reactor de polimerización (o mezcla de reactor), en oposición a una mezcla de reactor formada mezclando componentes poliméricos después de separar la polimerización de cada componente.

10 La mezcla de invención tiene un pico simple en un perfil ATREF de elución a más de 30 °C y tiene un coeficiente de peso molecular medio en viscosidad (CMv) inferior a -0,0032 y con preferencia, inferior a -0,0036 y, con mayor preferencia, inferior a -0,0040, en log(Mv calculado) versus 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 en viscosidad.

ATREFReseña general

15 La mezcla de la invención se caracteriza por ATREF (Analytical Temperature Rising Elution Fractionation), tal como se describe, por ejemplo, en Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982); en la patente U. S. 4.798.081 (Hazlitt et al.); o en la patente U. S. 5.089.321 (Chum et al.). Ver también L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Poly. Symp., 45, 25-37 (1990).

20 En la técnica del fraccionamiento por elución analítico al subir la temperatura (*Analytical Temperature Rising Elution Fractionation*) (tal como se describe en la patente U. S. 4.798.081), la composición polimérica por analizar se disuelve en un disolvente caliente apropiado (por ejemplo, 1,2,4-triclorobenceno) y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (por ejemplo, shot de acero inoxidable), reduciendo lentamente la temperatura de la columna. La columna se equipa con un (1) detector infrarrojo (por ejemplo, un IR-4 de Polymer ChAR, Valencia, España) o un índice de refracción y (2) un detector viscosímetro diferencial (DV). Luego se genera una curva de cromatograma ATREF-DV eluyendo la muestra polimérica cristalizada de la columna, aumentando lentamente la temperatura de la columna.

25 La curva ATREF también se denomina con frecuencia distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD), dado que indica cómo se distribuye el comonomero (por ejemplo, hexeno) a través de la muestra cuando la temperatura de elución se reduce y el contenido del comonomero aumenta. El detector IR proporciona la concentración del polímero en función de la temperatura, que se puede usar para generar una distribución de ramificaciones de cadena corta. El detector viscosímetro diferencial proporciona una estimación del peso molecular medio en viscosidad en cada temperatura de elución (ver la patente U. S. 4.798.081). Las curvas generadas que muestran datos obtenidos del detector IR como del detector viscosímetro diferencia se conocen, colectivamente, como perfil de superposición ATREF-DV.

30

35 Las mezclas de la invención muestran una reducción característica en el peso molecular medio en viscosidad medido (Mv) cuando la temperatura de la columna aumenta. Este aumento 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 la regresión del log(Mv) versus temperatura de elución, usando una técnica de regresión lineal, disponible en el programa EXCEL LINEST (Microsoft Corp., Redmond, Washington). La pendiente de la regresión también se denomina coeficiente del peso molecular medio en viscosidad (CMv).

40 A continuación, se describe una descripción más detallada del análisis por fraccionamiento por elución analítico al subir la temperatura – viscosimetría diferencial (ATREF-DV).

Determinación del coeficiente de peso molecular medio en viscosidad (CMv) usando ATREF-DV

45 El fraccionamiento por fraccionamiento por elución analítico al subir la temperatura – viscosimetría diferencial, ATREF-DV, se realizó en las muestras poliméricas, usando los métodos y aparatos descritos por Wild (L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch e I. R. Peat, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 20, 441-455 (1982) y Hazlitt<sup>2,3</sup> (L. Hazlitt y D. Moldovan, patente U. S. 4.798.081, 1989; L. Hazlitt, Journal of Polymer Science: Applied Polymer Symposia, 45, 25-37 (1990). La columna se construyó con tubos de acero inoxidable de paredes delgadas de 3,2 mm x 457 mm (1/8" x 18") y se empaquetó con shot de acero inoxidable de 0,58 x 0,58 mm (0,023" x 0,023") de Pellets Inc. (Tonawanda, Nueva York). La columna tenía un volumen intersticial de 1,5 ml.

50 Se usó un horno de GC controlada (cromatografía gaseosa) para afectar los perfiles de temperatura. Dos hornos adicionales proporcionaron un control térmico a alta temperatura, respectivamente, para la cámara de carga de las muestras y una sección de valor que contenía diversas válvulas para dirigir el flujo de disolvente. Estos dos hornos se mantuvieron luego a 130 °C.

Tal como se trató con anterioridad, la muestra polimérica se disolvió en un disolvente apropiado como 1,2,4-triclorobenceno (con 180 ppm de BHT como un antioxidante) para formar una solución polimérica. La concentración

polimérica inicial estaba 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 definición de los picos de elución, de modo que no excedería la respuesta máxima para la detección de la concentración y la viscosidad en el hardware de obtención de datos. Estos ajustes pueden ser efectuados por un experto en la técnica.

5 La solución polimérica se depositó sobre una columna de acero inoxidable a una temperatura de columna de 130 °C. Una vez depositada sobre la columna, la temperatura de la columna se redujo a una velocidad mantenida de -0,1 °C/min, hasta una temperatura de columna final de aproximadamente 20 °C. A continuación, la temperatura de elución se elevó a una tasa de 1,0 °C/min, de 20 °C a 122 °C. La elución del disolvente también comenzó en este momento y la tasa de flujo del disolvente (1,2,4-triclorobenceno con 180 ppm de BHT como antioxidante) era de 1,0 ml/min. La elución se dirigió por medio de líneas de transferencia de calor, en primer lugar, a un detector infrarrojo IR-4 (vendido por PolymerChar de Valencia, España), en segundo lugar, un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo PD2040 (LALLS) (vendido por Precision Detectors de Bellingha MA) y, finalmente, un viscosímetro diferencial modelo H502C (vendido por Viscotek de Houston, Texas). Cada detector se mantuvo a una temperatura de 140 °C. Se proporcionó un reservorio para desechos de disolventes después de la secuencia de detectores. El control de la temperatura, la secuenciación de las válvulas y la obtención de datos se llevaron a cabo usando el software LabView (marca registrada de National Instruments de Austin, Texas; escrito bajo contrato con Quantum Automation de Houston, Texas) en un ordenador personal.

20 Los datos obtenidos para cada copolímero, durante cada elución del aparato ATREF-DV, consistían en la temperatura de elución de la columna [RTD, T<sub>i</sub>(°C)], la repuesta a masa o concentración [detector infrarrojo, IR<sub>i</sub>(mv)], la respuesta de viscosidad diferencial [viscosímetro diferencial, DP<sub>i</sub>(mv)], la presión de entrada [viscosímetro diferencial, IP<sub>i</sub>(mv)] y la respuesta de dispersión de la luz (detector LALLS; LS<sub>i</sub>(mv)]. Estos se obtienen a intervalos de cinco segundos. Las compensaciones del detector o los tiempos de demora se corrigen en la etapa de procesamiento de datos. Los diversos detectores se calibran usando polímeros de peso molecular medio en peso conocido y viscosidad intrínseca (A. Degroot et al., Waters International GPC Conference (1998)). Los datos sustraídos de línea de base se utilizan en las siguientes ecuaciones, donde el subíndice i representa un punto de dato arbitrario.

La ecuación 1 muestra la relación entre la viscosidad intrínseca, [η]<sub>0</sub> y el peso molecular medio en viscosidad, M<sub>v</sub>, para todo el polímero. Los valores de K y a son 6,3\* 10<sup>-4</sup> y 0,7, respectivamente.

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

30 La ecuación 2 describe como se usa la viscosidad diferencial η<sub>i</sub> y la presión de entrada, Entrada, P<sub>i</sub>, para estimar [η]<sub>0,i</sub> para un punto de dato arbitrario usando la concentración, c<sub>i</sub>.

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

La ecuación 3 describe cómo calcular el peso molecular medio en viscosidad, M<sub>v,i</sub>.

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

35 Las ecuaciones 4 y 5 describen cómo usar las señales del viscosímetro, DP<sub>i</sub> e IP<sub>i</sub> para estimar la viscosidad diferencial, η<sub>i</sub> y la presión de entrada, Entrada\_P<sub>i</sub>.

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

$$\text{Entrada} - P_i = k_{IP} \cdot IP_i \quad \text{(Ecuación 5)}$$

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

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

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

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

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

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

Las ecuaciones 9 y 10 se usan para estimar los valores de las diversas constantes del detector  $k_{DP}$ ,  $k_{IP}$ ,  $k_{IR}$  y  $k_{LS}$  usando al menos dos diferentes polímeros para los que la viscosidad intrínseca y el peso molecular medio en peso son conocidos y ajustando las constantes del detector, hasta obtener los momentos apropiados.

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

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

De modo alternativo, el viscosímetro se puede calibrar usando métodos descritos por el fabricante y los coeficientes restantes,  $k_{IR}$  y  $k_{LS}$ , se pueden obtener tal como se describió con anterioridad. A los fines de la presente invención, sólo se requiere el peso molecular medio en viscosidad,  $M_{v,i}$ .

15 Tal como se trató con anterioridad, los pesos moleculares medios en viscosidad,  $M_{v,i}$  y las temperaturas de elución,  $T_i$ , se usan para calcular el coeficiente de peso molecular medio en viscosidad,  $CM_v$ , usando regresión lineal simple. Este coeficiente es la pendiente para la línea de regresión ( $\log(M_v)$  vs. 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 en viscosidad,  $\log M_{v,i}$ , se tratan como los valores y, y las temperaturas de elución,  $T_i$ , se tratan como los valores x. Tal como se trató con anterioridad, la pendiente de la regresión se puede obtener usando rutinas asequibles en comercios, tal como la función LINEST en EXCEL (vendido por Microsoft Corp.).

#### Composición de polietileno

25 En una forma de realización, la composición tiene una densidad mayor o igual a 0,930 g/cc, con preferencia, mayor o igual a 0,932 g/cc y, con mayor preferencia, mayor o igual a 0,935 g/cc y con máxima preferencia, mayor o igual a 0,9375 g/cc. En otra forma de realización, la composición tiene una densidad menor o igual a 0,945 g/cc, con preferencia, menor o igual a 0,942 g/cc. En otra forma de realización, la composición tiene una densidad de 0,930 a 0,945 g/cc y con preferencia, de 0,932 a 0,943 g/cc y, con mayor preferencia, de 0,935 a 0,942 g/cc y con máxima preferencia, de 0,9375-0,942 g/cc.

30 En una forma de realización preferida, la composición tiene un índice de fusión de carga alto, I21, (190 °C, 21,6 kg de peso, ASTM 1238-03) mayor o igual a 5, con preferencia, mayor o igual a 6 y, con mayor preferencia, mayor o igual a 7 (unidades de gramos por 10 minutos). En otra forma de realización, la composición tiene un índice de fusión de carga alto, I21, menor o igual a 18, con preferencia, menor o igual a 16 y, con mayor preferencia, mayor o igual a 14. En otra forma de realización más, el I21 varía de 5 a 18 gramos por 10 minutos y con preferencia, está en el intervalo de 7 a 15 gramos por 10 minutos y, con mayor preferencia, en el intervalo de 7,5 a 12 gramos por 10 minutos. Una composición con un índice de fusión de carga alto inferior a 5 será más difícil para extraer. Una composición con un índice de fusión de carga alto mayor que 18 tendrá menores propiedades de rendimiento de SCG, RCP, reventamiento a largo plazo, y similares.

En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular está presente en una cantidad

inferior o igual al 60% en peso, con preferencia, inferior o igual al 58% en peso y, con mayor preferencia, inferior o igual al 55% en peso, en base a la suma en peso del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular. En otra forma de realización, el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular está presente en una cantidad mayor o igual al 40% en peso, con preferencia, mayor o igual al 42% en peso y, con mayor preferencia, mayor o igual a 45% en peso, en base a la suma en peso del interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular. En otra forma de 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, con mayor preferencia, de 55/45 a 45/55.

La composición puede comprender una combinación de dos o más formas de realización tal como se describe en la presente.

#### Catalizadores

Los sistemas de catalizadores de metales de transición típicos, que se pueden usar para preparar la mezcla de la invención, son sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta, tales como sistemas de catalizadores a base de magnesio/titanio, que se pueden ejemplificar por medio del sistema de catalizadores descrito en la patente US 4.302.565. Ver también el documento WO 2006/023057 y el documento WO 2005/012371.

En algunas formas de realización, los catalizadores preferidos, usados en el proceso para preparar mezclas de la presente invención, son del tipo de magnesio/titanio. En particular, para las polimerizaciones en fase gaseosa, el catalizador se prepara a partir de un precursor que comprende cloruros de magnesio y titanio en un disolvente donante de electrones. Esta solución se deposita a menudo sobre un soporte de catalizador poroso o se añade un relleno que, en un posterior secado por pulverización, proporciona fuerza mecánica adicional a las partículas. Las partículas sólidas de los métodos de soporte se suspenden a menudo en un diluyente, produciendo una mezcla de alta viscosidad que luego se usa como precursor de catalizador. Los tipos de ejemplo de catalizadores se describen en la patente U. S. 6.187.866 y la patente U. S. 5.290.745. Los sistemas de catalizadores precipitados/cristalizados, tales como los descritos en la patente U. S. 6.511.935 y la patente U. S. 6.248.831, también se pueden usar.

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

El donante de electrones es una base orgánica de Lewis, líquida a temperaturas en el intervalo de 0 °C a 200 °C y en donde los compuestos de magnesio y titanio son solubles. Los compuestos donantes de electrones también se mencionan a veces como bases de Lewis. El donante 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 mezclas de ellos y cada donante de electrones que tienen 2 a 20 átomos de carbono. Entre estos donantes de electrones, los éteres de alquilo y cicloalquilo preferidos que tienen 2 a 20 átomos de carbono; dialquil-, diaril- y alquiloaril-cetonas que tienen 3 a 20 átomos de carbono; y alquilo, alcoxi y ésteres de alquiloalcoxi de ácidos alquil- y arilcarboxílicos que tienen 2 a 20 átomos de carbono. El donante de electrones de mayor preferencia es el tetrahidrofurano. Otros ejemplos de donantes de electrones apropiados son formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, éter etílico, dioxano, éter di-n-propílico, éter dibutílico, etanol, 1-butanol, formiato de etilo, acetato de metilo, anisato de etilo, etilencarbonato, tetrahidropirano y propionato de etilo.

Si bien se puede usar un gran exceso de donante de electrones inicialmente para proporcionar el producto de reacción del compuesto de titanio y donante de electrones, el precursor de catalizador final contiene 1 a 20 moles de donante de electrones por mol de compuesto de titanio y con preferencia, 1 a 10 moles de donante de electrones por mol de compuesto de titanio.

Como el catalizador actuará como una plantilla para el desarrollo del polímero, es esencial que el precursor de catalizador se convierta en un sólido. También es esencial que el sólido resultante tenga un tamaño y forma de partícula apropiados para producir partículas poliméricas con una distribución de tamaño relativamente estrecha, bajas cantidades de productos finos y buenas características de fluidización. A pesar de que esta solución de base de Lewis, compuestos de magnesio y titanio se puede impregnar en un soporte poroso y secar para formar un catalizador sólido, se prefiere que la solución se convierta en un catalizador sólido por medio de secado por pulverización. Cada uno de estos métodos forma así un "precursor de catalizador soportado".

El producto de catalizador secado por pulverización se coloca luego, preferentemente, en suspensión de aceite mineral. La viscosidad del diluyente hidrocarbonado en suspensión es suficientemente baja, de modo que la suspensión se pueda bombear de forma conveniente a través del aparato de preactivación y eventualmente en el reactor de polimerización. El catalizador se alimenta usando un alimentador de catalizador en suspensión. Una bomba de cavidad progresiva, como una bomba Moyno, se usa típicamente en sistemas de reacción comerciales, si

bien una bomba de jeringa a pistón dual se usa típicamente en sistemas de reacción en escala piloto, donde los flujos de catalizador son inferiores o igual a  $10 \text{ cm}^3/\text{hora}$  ( $2,78 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ ) de suspensión.

Un cocatalizador o activador también se alimenta al reactor para efectuar la polimerización. La activación completa por cocatalizador adicional se requiere para lograr una actividad total. La activación completa se produce normal en el reactor de polimerización, a pesar de que se pueden usar también las técnicas enseñadas en el documento EP 1.200.483.

Los cocatalizadores, que son agentes de reducción, están compuestos típicamente de compuestos de aluminio, pero también son posibles litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos, así como compuestos de otros metales alcalinos distintos de aluminio. Los compuestos son usualmente hidruros, compuestos organometálicos o haluros. El butil-litio y el dibutilmagnesio son ejemplos de compuestos de utilidad.

Un compuesto activador, que se usa en general con cualquiera de los precursores de catalizadores a base de titanio, puede tener la fórmula  $\text{AlR}_a\text{X}_b\text{H}_c$ , en donde cada X es, de modo independiente, cloro, bromo, yodo u OR'; cada R y R' es, de modo independiente, un radical hidrocarbonado alifático saturado que tiene 1 a 14 átomos de carbono; b es 0 a 1,5; c es 0 ó 1; y  $a+b+c = 3$ . Los activadores preferidos incluyen mono- y dicloruros de alquilaluminio, en donde cada radical alquilo tiene 1 a 6 átomos de carbono y los trialquilaluminios. Los ejemplos son cloruro de dietilaluminio y tri-n-hexilaluminio. Se usan 0,10 moles a 10 moles y con preferencia, 0,15 a 2,5 moles de activador se usan por mol de donante de electrones. La relación molar de activador a titanio está en el intervalo de 1:1 a 10:1 y esta, con preferencia, en el intervalo de 2:1 a 5:1.

El cocatalizador de hidrocarbitaluminio se puede representar por medio de la fórmula  $\text{R}_3\text{Al}$  o  $\text{R}_2\text{AlX}$ , en donde cada R es, de modo independiente, alquilo, cicloalquilo, arilo o hidrógeno; al menos un R es hidrocarbilo; y dos o tres radicales R se pueden unir para formar una estructura heterocíclica. Cada R, que es un radical hidrocarbilo, puede tener 1 a 20 átomos de carbono y con preferencia, tiene 1 a 10 átomos de carbono. X es un halógeno, con preferencia, cloro, bromo o yodo. Los ejemplos de compuestos de hidrocarbitaluminio son los siguientes: trisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, hidruro de di-isobutil-aluminio, hidruro de dihexilaluminio, diisobutilhexilaluminio, isobutildihexilaluminio, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, tribencilaluminio, trifenilaluminio, trinaftilaluminio, tritolilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, cloruro de dietilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio. Los compuestos de cocatalizador también pueden servir como activadores y modificadores.

Los activadores se pueden añadir al precursor ya sea 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 se disuelven usualmente en un disolvente orgánico como isopentano. Cuando se usa un soporte, el modificador se impregna típicamente en el soporte, seguido de la impregnación del compuesto o complejo de titanio, después de lo cual se seca el precursor de catalizador soportado. Por otra parte, la solución del modificador se añade como tal directamente al reactor. Los modificadores son similares en la estructura química y la función a los activadores, cuando son cocatalizadores. Para variaciones, ver, por ejemplo, la patente U. S. 5.106.926. El cocatalizador se añade, con preferencia, puro por separado o como una solución en un disolvente inerte como isopentano al reactor de polimerización al mismo tiempo que se inicia el flujo de etileno.

En esas formas de realización que utilizan un soporte, el precursor está soportado en un soporte de óxido inorgánico como sílice, fosfato de aluminio, alúmina, mezclas de sílice/alúmina, sílice que se modificó con un compuesto de organoaluminio como trietilaluminio y sílice modificada con dietil zinc. En algunas formas de realización, la sílice es un soporte preferido. Un soporte típico es un material sólido, particulado, poroso esencialmente inerte a la polimerización. Se usa como un polvo seco que tiene un tamaño de partícula medio de ~~10~~ 250  $\mu$  y con preferencia, de 30  $\mu$ m a 100  $\mu$ m; un área superficial de al menos 200  $\text{m}^2/\text{g}$  y con preferencia, al menos 250  $\text{m}^2/\text{g}$ ; y un tamaño de poros de al menos 100 x 10-10 m y con preferencia, al menos 200 x 10-10 m. En general, la cantidad de soporte usada es aquella que proporcionará 0,1 milimoles a 1,0 milimoles de titanio por gramo de soporte y con preferencia, 0,4 milimoles a 0,9 milimoles de titanio por gramo de soporte. La impregnación del precursor de catalizador antes mencionado en un soporte de sílice se puede realizar mezclando el precursor y gel de sílice en el disolvente donante de electrones u otro disolvente, seguido de eliminación del disolvente a presión reducida. Cuando no se desea un soporte, el precursor de catalizador se puede usar en forma líquida.

#### Polimerización

La nueva composición se puede realizar por medio de una variedad de métodos. Por ejemplo, se puede preparar mezclando o combinando el interpolímero de alto peso molecular y el interpolímero de bajo peso molecular o combinando por fusión los componentes fundidos de forma individual. De modo alternativo, se puede preparar in situ, en uno o varios reactores de polimerización, incluyendo, pero sin limitación, una configuración de reactor dual.

En una configuración de reactor dual preferida, el precursor de catalizador y el cocatalizador se introducen en el primer reactor y la mezcla de polimerización se transfiere al segundo reactor para ulterior polimerización. En lo que



respecta al sistema de catalizadores, sólo se añade cocatalizador, si se desea, al segundo reactor de una fuente externa. Opcionalmente, el precursor de catalizador se puede activar parcialmente antes de la adición al reactor (con preferencia, el primer reactor), seguido de ulterior "activación en reactor" por el cocatalizador.

5 En la configuración de reactor dual preferida, se prepara un copolímero de peso molecular relativamente alto (índice de flujo de fusión bajo) en el primer reactor. De modo alternativo, el copolímero de bajo peso molecular se puede preparar en el primer reactor y el copolímero de alto peso molecular se puede preparar en el segundo reactor. A los fines de la presente descripción, el reactor, en el que las condiciones son conducentes para preparar un polímero de alto peso molecular, se conoce como el "reactor de alto peso molecular". De modo alternativo, el reactor, en el que las condiciones son conducentes para preparar un polímero de bajo peso molecular, se conoce como el "reactor de bajo peso molecular". Independientemente de qué componente se prepare primero, la mezcla de polímero y un catalizador activo se transfiere, con preferencia, del primer reactor al segundo reactor, por medio de un dispositivo de interconexión, usando nitrógeno o un gas de recirculación del segundo reactor, como medio de transferencia.

15 La polimerización en cada reactor se lleva a cabo, con preferencia, en la fase gaseosa, usando un proceso de lecho fluido continuo. En un reactor de lecho fluido típico, el lecho se prepara usualmente a partir de la misma resina granular que se ha de producir en el reactor. Así, durante el curso de la polimerización, el lecho comprende partículas poliméricas formadas, partículas poliméricas en desarrollo, partículas de catalizador fluidizadas por polimerización y componentes gaseosos modificados, introducidos a una velocidad de flujo o una velocidad suficiente para provocar que las partículas se separen y actúen como un fluido. El gas fluidizante está compuesto de la alimentación inicial, la alimentación de compensación y gas de circulación (de recirculación), es decir, comonomeros y, si se desea, modificadores y/o un gas portador inerte.

20 Un sistema de lecho fluido típico incluye un recipiente de reacción, un lecho, una placa de distribución de gas, un tubo de entrada y otro de salida, un compresor, un refrigerador de gas de circulación y un sistema de descarga del producto. En el recipiente, antes el lecho, hay una zona de reducción de la velocidad y, en el lecho, es una zona de reacción. Ambas están por encima de la placa de distribución de gas. Un reactor de lecho fluido se describe también en la patente U. S. 4.482.687.

25 Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno, otras alfa-olefinas gaseosas e hidrógeno, cuando se usan, se alimentan preferentemente a la línea de reciclado del reactor, así como las alfa-olefinas líquidas o gaseosas y la solución de cocatalizador. Opcionalmente, el cocatalizador líquido se puede alimentar directamente al lecho fluido. El precursor de catalizador parcialmente activo se inyecta, con preferencia, en el lecho fluido como una suspensión en aceite mineral. La activación se completa en general en los reactores por el cocatalizador. La composición de producto se puede variar, modificando las relaciones molares de los monómeros introducidos en el lecho fluido. El producto se descarga de forma continua en forma granular o particulada del reactor, cuando el nivel de lecho se acumula con la polimerización. La tasa de producción se controla ajustando la tasa de alimentación del catalizador y/o las presiones parciales de etileno en ambos reactores.

30 Un modo preferido consiste en tomar cantidades de lote de producto del primer reactor y transferirlas al segundo reactor usando la presión diferencial generada por el sistema de compresión de gas de circulación. Un sistema similar al descrito en la patente U. S. 4.621.952 es de particular utilidad.

35 La presión es aproximadamente la misma tanto en el primer reactor como en el segundo. Según el 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 más alta o un poco más baja que la del primero, si la presión del segundo reactor es inferior, esta presión diferencial se puede usar para facilitar la transferencia de la mezcla catalizadora polimérica 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 se puede usar como la fuerza motriz para mover el polímero. La presión, es decir, la presión total en cada reactor, puede estar en el rango de 1,38 MPa a 3,45 MPa (200 a 500 psig) y está, con preferencia, en el intervalo de 1,86 MPa a 3,10 MPa (270 a 450 psig). La presión parcial de etileno en el primer reactor puede estar en el intervalo de 68,9 MPa a 103,4 MPa (10 a 150 psig) y está, con preferencia, en el intervalo de 138 a 552 MPa (20 a 80 psig) y, con mayor preferencia, está en el intervalo de 172 a 414 MPa (25 a 60 psig). La presión parcial de etileno en el segundo reactor se fija según la cantidad de copolímero por producir en este reactor, para lograr la separación apropiada. Se observa que el incremento de la presión parcial de etileno en el primer reactor lleva a un aumento en la presión parcial de etileno en el segundo reactor. El equilibrio de la presión total es proporcionado por la alfa-olefina distinta de etileno y un gas inerte como nitrógeno. Otros hidrocarburos inertes como un agente de condensación inducido, por ejemplo, isopentano o hexano, también contribuyen con la presión general en el reactor, o de acuerdo con su presión de vapor, bajo la temperatura y la presión experimentada en el reactor.

40 La relación molar de hidrógeno:etileno se puede ajustar para controlar los pesos moleculares medios de control. Las alfa-olefinas (distintas de etileno) pueden estar presentes en una cantidad total de hasta el 15% en peso del copolímero y, si se usa, están incluidas con preferencia en el copolímero en una cantidad total del 0,5 al 10% en peso o, con mayor preferencia, del 0,8 al 4% en peso, en base al peso del copolímero.

El tiempo de residencia de la mezcla de reactivos incluyendo reactivos gaseosos y líquidos, catalizador y resina, en

cada lecho fluido, puede estar en el intervalo de 1 a 12 horas y está, con preferencia, en el intervalo de 1,5 a 5 horas. Los reactores se pueden correr en un modo de condensación, si se desea. El modo de condensación se describe en la patente U. S. 4.543.399, la patente U. S. 4.588.790 y la patente U. S. 5.352.749.

5 Si bien las mezclas de polietileno de la presente invención se producen, con preferencia, en la fase gaseosa por medio de diversos procesos a baja presión, la mezcla también se puede producir en la fase líquida en soluciones o suspensiones por medio de técnicas convencionales, nuevamente a bajas presiones. Los procesos a bajas presiones se corren típicamente a presiones entre 6,89 MPa (100 psig), mientras que los procesos a alta presión se corren típicamente a presiones superiores a 103 MPa (15.000 psig).

10 Tal como se trató con anterioridad, en un sistema de reactor dual, 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 dual incluyen, pero sin limitación, los reactores de lecho fluido en fase gaseosa en serie, dos reactores de tanque agitado en serie, dos reactores a bucle en serie, dos esferas o bucles en solución en serie o una combinación apropiada de dos reactores. Para la reacción de interés, las cantidades apropiadas de comonomero, presiones parciales de etileno y las temperaturas se ajustarán para producir la composición deseada. Estos ajustes  
15 pueden ser efectuados por los expertos en la técnica.

#### Condiciones de operación del reactor de alto peso molecular

20 En una forma de realización apropiada para tubos, la temperatura de operación puede variar de 70 °C a 110 °C. La relación molar de las alfa-olefinas al etileno en este reactor puede estar en el intervalo de 0,03:1 a 0,105:1 y está, con preferencia, en el intervalo de 0,04:1 a 0,1:1 y, con máxima preferencia, de 0,050:1 a 0,095:1. La relación molar de hidrógeno (si se usa) a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de 0,01:1 a 0,09:1, con preferencia, de 0,02 a 0,05:1.

25 En una forma de realización apropiada para películas sopladas, la temperatura de operación del reactor de alto peso molecular está, en general, en el intervalo de 70 °C a 110 °C. La temperatura de operación varía, con preferencia, con la densidad para evitar la pegajosidad del producto en el reactor. La relación molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el intervalo de 0,03 a 0,105:1, con preferencia, en el intervalo de 0,04:1 a 0,1:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de 0,01:1 a 0,09:1 y está, con preferencia, en el intervalo de 0,02:1 a 0,05:1. En una forma de realización apropiada para moldeo por soplado, la temperatura de operación del reactor de alto peso molecular está, en general, en el intervalo de 70 °C a 110 °C. La temperatura de operación varía, con preferencia, con la densidad deseada para evitar la pegajosidad del producto en el reactor. La relación molar de la alfa-olefina a etileno puede estar en el intervalo de 0,03:1 a 0,105:1, con preferencia, en el intervalo de 0,04:1 a 0,1:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de 0,01:1 a 1:1 y está, con preferencia, en el intervalo de 0,02:1 a 0,05:1.

#### Condiciones operativas del reactor de bajo peso molecular

35 En una forma de realización apropiada para tubos, películas sopladas y moldeo por soplado, la temperatura de operación está, en general, en el intervalo de 70 °C a 110 °C. La relación molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el intervalo de 0,01 a 0,065:1, con preferencia, en el intervalo de 0,015:1 a 0,055:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de 0,1:1 a 1:1 y está, con preferencia, en el intervalo de 0,2:1 a 0,95:1.

#### Aditivos

40 Las composiciones de la invención pueden contener uno o varios componentes o aditivos adicionales. Los componentes adicionales apropiados incluyen, por ejemplo, otros polímeros, rellenos o aditivos, siempre que estos componentes adicionales no interfieran adversamente con las propiedades ventajosas deseadas de las composiciones de la invención. Más bien, los componentes adicionales están seleccionados de modo de soportar las propiedades ventajosas de una composición de la invención y/o soportar o mejorar la idoneidad particular de la composición para una aplicación deseada. "Otros polímeros", comprendidos en la composición de la invención, implican polímeros que no califican como interpolímero HMW o un interpolímero LMW, tal como se define en la presente. Ventajosamente, estos polímeros son compatibles con la composición de la invención.

50 Los componentes adicionales preferidos son no poliméricos. Los aditivos incluyen auxiliares de procesamiento, neutralizadores ácidos, estabilizadores UV, antioxidantes, estabilizadores del proceso, desactivadores metálicos, aditivos para mejorar la resistencia oxidativa o al cloro, pigmentos o colorantes.

55 Se necesitan paquetes de aditivos efectivos para proteger las excelentes propiedades mecánicas durante el tiempo de vida de las partes fabricadas, donde las partes se exponen a UV o un ambiente clorado. Se puede usar una mezcla de aminas impedidas tales como Cyasorb™ UV 3529, Chemisorb™ 944, 2020, 622, Hostavin™ N30, y similares y absorbedores UV, tales como Cyasorb™ 531, Tinuvin™ 327, 328, 329, Cyasorb™ THT, y similares, para estabilizar el polímero contra la degradación por la luz UV. La composición de aditivo UV preferida es la mezcla de Cyasorb™ UV 531 y Cyasorb™ UV 3529. Para aplicaciones en tuberías domésticas, donde se requiere una

resistencia al cloro, se usa un sistema antioxidante sinérgico que comprende dos o más fenoles impedidos. La primera clase de fenoles impedidos comprende los fenoles impedidos que exhiben excelente reactividad antioxidante (oxidación por oxígeno o cloro), como IRGANOX™ I-1010, IRGANOX™ I-1076 y/o Hostanox™ O3. La segunda clase de fenol impedido comprende los fenoles impedidos que tienen una buena resistencia de extracción de agua, como IRRÓGANOS™ I-1330. Además, los desactivadores metálicos como IROGANOX I-1024 o Naugard XL1, se emplean en instalaciones de tuberías donde se pueden usar accesorios de metal.

En una forma de realización preferida, el rango total para estabilizadores UV va de 100 a 8000 ppm, con un rango preferido de 1000 ppm a 4000 ppm. En otra forma de realización, el intervalo total de antioxidante/aditivos de resistencia al cloro va de 100 a 9000 ppm, con un rango preferido de 1000 ppm a 6000 ppm. El rango preferido para desactivadores metálicos va de 300 a 2000 ppm.

Los estabilizadores para proteger contra la degradación o el consumo de aditivos durante la conversión de forma granular a pellets y en la extrusión de la resina del tubo incluyen fosfitos. Actúan para evitar la degradación de los estabilizadores de tipo fenólico de modo que no se consumen antes de poner el tubo en uso prolongado. Los estabilizadores incluyen TNPP, Irgafos 168, Doverphos 9228, PEPQ y otros. Un fosfito preferido es Irgafos 168 o Doverphos 9228. Los rangos preferidos van de niveles de 250 a 2000 ppm, los niveles más preferidos van de 750 a 1800 ppm.

En una forma de realización, una composición de la invención contiene uno o varios aditivos que están seleccionados de aminas impedidas, fenoles impedidos, desactivadores metálicos, absorbedores UV, fosfitos, neutralizadores ácidos, auxiliares de procesamiento y combinaciones de ellos. En otra forma de realización, uno o varios aditivos se seleccionan de Cyasorb 3529, Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox MD1024, Irgafos 168, estearato de calcio, Dynamar FX 5911 y combinaciones de ellos. En otra forma de realización más, uno o varios aditivos están seleccionados de Cyasorb 3529, Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox MD1024, Doverphos 9228, estearato de calcio, Dynamar FX 5911 y combinaciones de ellos. En otra forma de realización más, uno o varios aditivos están seleccionados del grupo que consiste en UV N30, Irganox 1330, Doverphos 9228, Irganox MD1024, HO3, estearato de calcio, Dynamar FX 5911 y combinaciones de ellos.

#### Artículos fabricados

Las composiciones de la presente invención se pueden usar para fabricar un artículo moldeado o uno o varios componentes de un artículo moldeado. Estos artículos pueden ser artículos monocapa o multicapa, que se obtienen típicamente por técnicas de conversión conocidas apropiadas, aplicando calor, presión o una combinación de ellos, para obtener el artículo deseado. Las técnicas de conversión apropiadas incluyen, por ejemplo, moldeo por soplado, moldeo por soplado y coextrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado por inyección y estiramiento, moldeo por compresión, extrusión, pultrusión, calandrado y termoformación. Los artículos moldeados proporcionados por la invención incluyen, por ejemplo, tubos, revestimientos de tubos (por ejemplo, revestimientos de tubos de acero), artículos moldeados por soplado, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por compresión, cintas de goteo y tuberías, geomembranas, películas, láminas, fibras, perfiles y molduras.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención son particularmente apropiadas para aplicaciones duraderas, en especial tubos, sin necesidad de reticulación. Los tubos incluyen tubos monocapa, así como tubos multicapa, incluso tubos compuestos multicapa. Típicamente, los tubos de la invención se forman a partir de las composiciones de la invención que también contienen una combinación apropiada de aditivos, tales como un paquete de aditivos diseñado para aplicaciones en tubos y/o uno o varios rellenos.

Los tubos monocapa, de acuerdo con la presente invención, consisten en una capa hecha a partir de la composición de acuerdo con la presente invención y aditivos apropiados típicamente usados o apropiados para aplicaciones en tubos. Tal como se trató con anterioridad, estos aditivos típicamente incluyen colorantes y materiales apropiados para proteger el polímero en bloque de efectos ambientales adversos específicos, por ejemplo, oxidación durante la extrusión o degradación en condiciones de servicio. Los aditivos apropiados incluyen estabilizantes de proceso, antioxidantes, pigmentos, desactivadores metálicos, aditivos para mejorar la resistencia al cloro y protectores UV.

Los tubos compuestos multicapa preferidos incluyen tubos compuestos de metal/plástico y tubos que comprenden una o varias (por ejemplo, una o dos) capas y donde al menos una capa comprende una composición de acuerdo con la presente invención. En otra forma de realización, el tubo multicapa también comprenderá una capa de barrera y/o una capa adhesiva. Estos tubos incluyen, por ejemplo, tubos compuestos de tres capas, con la estructura general de PE/adhesivo o barrera/PE o tubos de cinco capas, con la estructura general de PE/adhesivo/barrera/adhesivo/PE o poliolefina/adhesivo/barrera/adhesivo/PE. En estas estructuras, PE representa capa de polietileno, que se puede hacer de las mismas o de diferentes composiciones de polietileno y con preferencia, una composición que comprende PE-RT, incluyendo al menos una composición de polietileno multimodal, de acuerdo con la presente invención. Las poliolefinas apropiadas incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polipropileno y polibutileno, homopolímeros e interpolímeros. Se prefiere un tubo compuesto multicapa en donde al menos la capa interna comprende una resina de polietileno multimodal de acuerdo con la presente invención en una forma no reticulada. Se prefiere más un tubo compuesto multicapa, en el que dos capas

de PE comprenden una resina de polietileno multimodal de acuerdo con la presente invención. En tubos multicapa, por ejemplo, en las estructuras de tres capas y de cinco capas ejemplificadas con anterioridad, la capa de barrera puede ser un polímero orgánico capaz de proporcionar las propiedades de barrera deseadas, tales como un copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), o un metal, por ejemplo, aluminio o acero inoxidable. Las resinas y las composiciones proporcionadas por la presente invención son particularmente apropiadas para usar en aplicaciones de tuberías domésticas y técnicas requeridas para operar a mayores temperaturas, por ejemplo, a más de 40 °C y en particular en el intervalo de más de 40 °C a 90 °C.

Estas aplicaciones de tubos incluyen, por ejemplo, tubos de agua caliente, por ejemplo, para fines bebestibles y/o sanitarios y tubos de calentamiento subterráneo. Estos tubos pueden ser tubos monocapa o multicapa. Los tubos preferidos de acuerdo con la invención cumplen los requerimientos de rendimiento tal como se definen por las normas para tubos de agua caliente, por ejemplo, en la norma ISO 10508 (2006). La resina de polietileno multimodal de acuerdo con la presente invención permite combinar los tubos con un excelente rendimiento a altas temperaturas, tal como se refleja, por ejemplo, en una resistencia hidrostática excelente a largo plazo a temperaturas elevadas (a mucho más de 20 °C) con buena flexibilidad. La buena flexibilidad facilita la instalación de los tubos. Los tubos se pueden producir sin reticulación, lo que permite una economía de procesamiento mejorada y posterior soldadura. Para aplicaciones de tubos plásticos, el rendimiento al estrés circunferencial (tensión periférica), tal como se establece en las normas ISO 9080 (2003) e ISO 1167 (1996) es un requerimiento importante. El comportamiento a largo plazo o el tiempo de vida de los tubos plásticos se puede predecir en base a los datos y curvas de resistencia a la rotura, que establecen la tensión periférica permisible (estrés circunferencial), que puede resistir un tubo sin fallar.

En otra forma de realización, las composiciones de reología modificada de la invención como las composiciones acopladas con azida, son de utilidad en particular para la fabricación de tubos de transmisión o distribución para agua, gases y otros líquidos o suspensiones, para PE 2708 (rendimiento de tubos, como en ASTM D-3350-05) y en especial tubos que igualan o exceden la clasificación de rendimiento de PE 80. Las composiciones de reología modificada se pueden usar para aumentar la vida útil del tubo. Estos tubos se pueden formar por extrusión de las composiciones descritas en la presente por cualquier método conveniente. La patente U. S. 6.204.349; patente U. S. 6.191.227; patente U. S. 5.908.679; patente U. S. 5.683.767; patente U. S. 5.417.561 y patente U. S. 5.290.498 revelan diversos tubos y métodos de fabricación de tubos que se pueden usar en formas de realización de la invención.

Otros artículos fabricados de utilidad se pueden producir a partir de las composiciones o las composiciones de reología modificada reveladas en la presente. Por ejemplo, las operaciones de moldeo se pueden usar para formar artículos fabricados útiles o partes de las composiciones reveladas en la presente, incluyendo diversos procesos de moldeo por inyección (por ejemplo, tal como se describe en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, págs. 264-268, "Introduction to Injection Molding" de H. Randall Parker y en las págs. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" de Michael W. Green y procesos de moldeo por soplado (por ejemplo, aquellos descritos en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, págs. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" de Christopher Irwin, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia), extrusión de perfiles (es decir, para tubos), calandrado y pultrusión, y similares. Las fibras (por ejemplo, fibras discontinuas, fibras fundidas o fibras no tejidas (usando, por ejemplo, sistemas revelados en la patente U. S. 4.340.563; patente U. S. 4.663.220; patente U. S. 4.668.566; o patente U. S. 4.322.027) y fibras hiladas en gel (por ejemplo, el sistema revelado en la patente U. S. 4.413.110), telas tejidas y no tejidas (por ejemplo, telas spunlaced reveladas en la patente U. S. 3.485.706) o estructuras hechas de tales fibras (incluyendo, por ejemplo, mezclas de estas fibras con otras fibras, por ejemplo, tereftalato de polietileno, PET o algodón) también se pueden preparar a partir de las nuevas composiciones reveladas en la presente.

Un artículo moldeado por soplado de la presente invención se puede fabricar por moldeo por soplado de la composición polimérica apropiada antes mencionada a través del uso de una máquina de moldeo por soplado convencional, con preferencia, una máquina de moldeo por soplado por extrusión, empleando condiciones convencionales. Por ejemplo, en el caso de moldeo por soplado por extrusión, la temperatura de la resina está típicamente entre 180 °C y 250 °C. La composición polimérica acoplada mencionada con anterioridad que tiene una temperatura apropiada se extrude a través de una matriz en forma de un parisón fundido en forma de tubo. A continuación, el parisón se mantiene dentro de un molde de configuración. Posteriormente, se sopla en el molde un gas, con preferencia, aire, nitrógeno o dióxido de carbono, flúor para mejores propiedades de rendimiento de barrera, de modo de moldear el parisón de acuerdo con el perfil del molde, dando un artículo moldeado hueco. Los ejemplos de artículos moldeados por soplado incluyen botellas, tambores y artículos automotores tales como un tanque de combustible, un respaldo de asiento, un apoyacabeza, un refuerzo de rodilla, una puerta de guantera, un panel de instrumentos, una faja de parachoques, un refuerzo de parachoques, una consola central, un colector de admisión, un alerón trasero, un molde lateral, un pilar, un revestimiento de puerta, una cubierta de airbag, un conducto HVAC, una cubierta de rueda de auxilio, un reservorio de líquido, una repisa posterior, un resonador, un tablero de tronco o un apoyabrazos.

Es necesaria una resistencia adecuada al pandeo del parisón y resistencia del polímero en estado fundido para producir artículos moldeados por soplado aceptables, en especial artículos moldeados por soplado grandes tales

como tambores y artículos de automóviles. Si la resistencia del polímero en estado fundido es demasiado baja, el peso del parison puede causar una elongación del parison, ocasionando problemas tales como espesor variable de pared y peso en el artículo moldeado por soplado, parte de soplado, collar, y similares. Una resistencia en estado fundido demasiado alta puede dar como resultado parisones ásperos, soplado insuficiente, tiempos de circulación excesivos, y similares.

De modo alternativo, se puede llevar a cabo una reacción de acoplamiento en un extrusor que también forma el tubo, película, lámina, artículo moldeado por soplado, y similares. En una máquina de moldeo por soplado es, con preferencia, una máquina de moldeo por soplado y extrusión. El polímero, una cantidad de acoplamiento de una sulfonilazida y opcionalmente componentes adicionales, se introducen en el tubo, película, lámina o extrusor de moldeo por soplado para formar una mezcla polimérica. La mezcla se expone a una temperatura de proceso de fundición, suficiente para dar como resultado el acoplamiento del polímero que forma una composición polimérica acoplada fundida. La composición polimérica acoplada fundida se extruye en un cilindro fundido, para un tubo o película o lámina o parison en forma de tubo, para la formación de un artículo moldeado por soplado de una manera similar tal como se describió en la presente con anterioridad.

Los polímeros de reología modificada son de utilidad en especial como película soplada para mejor estabilidad de burbujeo, cuando se mide por viscosidad de bajo cizallamiento. Los polímeros de reología modificada típicamente son superiores a los correspondientes materiales de partida poliméricos no modificados para estas aplicaciones, debido a la elevación de la viscosidad, con preferencia, de al menos 5% en bajas velocidades de cizallamiento (< 0,1 rad/s), resistencias en estado fundido suficientemente altas para evitar la deformación durante el procesamiento térmico o para obtener una resistencia al burbujeo durante el moldeo por soplado y viscosidades suficientes bajas (medido a una velocidad de 10 rad/s por DMS) para facilitar el moldeo y extrusión. La solidez y resistencia ténsil ventajosas del material de partida se mantienen o se mejoran.

Las composiciones de la invención son bien apropiadas para la formación de geomembranas, que son esencialmente láminas sintéticas impermeables usadas para contener líquidos, gases y/o sólidos. Se usan geomembranas para transportar agua, mantener agua, cubrir agua y proteger agua que contienen materiales nocivos. Las geomembranas también se usan como barrera hidráulica en procesos de purificación y como barrera de gas. En particular, las geomembranas se usan para contener agua para uso agrícola y/o para mantener sustancias contaminantes fuera del suministro de agua limpia. Una geomembrana se puede preparar por sellado por medio de calor u otros medios de películas o láminas formadas a partir de composiciones de poliolefina, a lo largo de una o varias costuras superpuestas, para crear una lámina amplia y larga con superposiciones fusionadas. Una geomembrana también se puede formar a partir de láminas de polímero que se sueldan juntas en el sitio del uso final, como en una parcela de tierra agrícola. Las películas y láminas pueden contener múltiples capas de composiciones poliméricas coextruidas. Las poliolefinas se pueden coextruir con polímeros polares tales como poliamidas, alcohol etilvinílico y poliésteres.

Las composiciones de la invención también se pueden usar como revestimientos, por ejemplo, revestimientos de tubos y, con preferencia, para revestimientos de tubos de acero. Una composición de la invención se puede usar para revestir tubos de acero en aplicaciones de petróleo y gas y minimizar así el potencial para la corrosión de tubos de acero subterráneos. Una composición de la invención también se puede extruir de forma tubular alrededor de un tubo de acero o extruir en una lámina plana y luego la lámina se envuelve helicoidalmente alrededor del tubo de acero.

## DEFINICIONES

Cualquier intervalo numérico mencionado en la presente incluye todos los valores del valor inferior y el valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se establece que una propiedad de composición, física o de otra índole, como, por ejemplo, peso molecular, índice de fusión, melt index, va de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, como 100, 101, 102, etc. y subintervalos como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., se enumeren expresamente en esta memoria descriptiva. Para los intervalos que contienen valores que son inferiores a uno o que contienen fracciones mayores que uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 ó 0,1, de ser apropiado. Para intervalos que contienen números de un dígito inferior a diez (por ejemplo, 1 a 5), se considera que una unidad es típicamente 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente y las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor mínimo y el valor máximo enumerado se han de considerar expresamente establecidas en esta solicitud. Los rangos numéricos fueron mencionados, tal como se trató en la presente, con referencia a densidad, índice de fusión, % en peso de componente y otras propiedades.

El término "polímero" se usa en la presente para indicar, por ejemplo, un homopolímero, un copolímero o un terpolímero. El término "polímero" tal como se usa en la presente también incluye interpolímeros, tales como los preparados por copolimerización de etileno con alfa-olefinas C3-C10 o polipropileno con alfa-olefinas C4-C10.

El término "interpolímero", tal como se usa en la presente, se refiere a polímeros preparados por polimerización de al

menos dos diferentes tipos de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros, usualmente empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos diferentes tipos de monómeros y polímeros preparados a partir de más de dos diferentes tipos de monómeros.

5 La expresión "interpolímero a base de etileno" tal como se usa en la presente se refiere a un interpolímero que contiene al menos etileno polimerizado mayormente en porcentaje molar (en base a la cantidad total (moles) de monómeros polimerizables) y uno o varios comonómeros adicionales.

La expresión "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", tal como se usa en la presente, se refiere a un interpolímero a base de etileno que contiene al menos un etileno polimerizado en porcentaje mayormente molar (en base a la cantidad total (moles) de monómeros polimerizables), una  $\alpha$ -olefina y opcionalmente, uno o varios comonómeros adicionales.

10 La expresión "pico único", en referencia a un perfil ATREF, se refiere a un pico que no exhibe dos o más máximos distintos. Un pico de este tipo puede tener una cola principal.

15 El término "unimodal", tal como se usa en la presente, con referencia al MWD general de los ejemplos comparativos o con referencia al MWD de un componente polimérico de la composición de la invención, significa que el MWD en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) no exhibe sustancialmente polímeros de múltiples componentes, es decir, no existen jorobas, rellanos o extremos o son sustancialmente discernibles en la curva de GPC. En otras palabras, la DOS (grado de separación) es cero o sustancialmente cercano a cero.

El término "bimodal", tal como se usa en la presente, significa que el MWD en una curva de GPC exhibe dos componentes poliméricos, en donde un componente polimérico puede existir como una joroba, rellano o extremo respecto del MWD del otro componente polimérico.

20 El término "multimodal" tal como se usa en la presente significa que el MWD en una curva GPC exhibe más de dos componentes poliméricos, en donde un puede existir incluso como una joroba, rellano o extremo respecto del MWD del componente polimérico.

25 El término "distinto", tal como se usa en referencia al MWD del componente de LMW y el componente de HMW, significa que no hay superposición sustancial de las dos correspondientes distribuciones de pesos moleculares en la curva de GPC resultante. Es decir, cada distribución de peso molecular es suficientemente estrecha y sus pesos moleculares medios son suficientemente diferentes para que el MWD de ambos componentes exhiba sustancialmente una línea de base en su lado de HMW, así como en su lado de LMW. En otras palabras, el DOS es de al menos 1, con preferencia, de al menos 2, 4, 5, 7, 9 ó 10.

30 La expresión "precursor de catalizador" tal como se usa en la presente implica una mezcla que comprende compuestos de titanio y magnesio y un donante de electrones de base de Lewis.

La expresión "sustituido de forma inerte" se refiere a la sustitución con átomos o grupos que no interfieren de modo indeseable con las reacciones deseadas o las propiedades deseadas de los polímeros acoplados resultantes.

El término LTD usado en la presente se refiere a la distribución del espesor de la lámina,  $L_c$ , de un polímero.

35 La expresión "pico sustancialmente singular" se usa en la presente, con referencia a las curvas de LTD, para implicar que un pico no exhibe sustancialmente dos o más picos. Pero un "pico sustancialmente único" puede no seguir una distribución gaussiana, pero ser más ancha que lo que indicaría una distribución gaussiana o tendría un pico más plano que una distribución gaussiana. Algunos picos sustancialmente singulares pueden tener una cola en cada lado del pico. En algunas formas de realización, puede ser posible resolver matemáticamente un "pico sustancialmente único" en una curva de LTD en dos o más componentes por medio de diversos métodos. En algunas formas de realización, un "pico sustancialmente único" en una curva de LTD cumple la siguiente ecuación:

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

45 donde  $P_i$  es un punto en la curva de LTD que tiene un valor para la fracción en porcentaje en peso entre el del valor de fracción en peso más alto,  $P_H$ , de la traza de LTD y el punto más bajo,  $P_L$ , que tiene un valor  $L_c$  entre el valor  $L_c$  de  $P_i$  y el valor  $L_c$  de  $P_H$ . En algunas instancias, esta diferencia en porcentaje es menos del 8% o menos del 7%. En algunas formas de realización, un pico sustancialmente único tiene una diferencia de un 5% o menos o un 2,5% o menos. De hecho, en algunas formas de realización, no hay punto  $P_L$ , entre  $P_i$  y  $P_H$ , de modo que la diferencia en porcentaje es cero.

50 Tal como se usa en la presente, la expresión "modificación de la reología" implica un cambio en la viscosidad de fusión de un polímero tal como se determina por mediciones de fluencia y espectroscopia mecánica dinámica (DMS).

La expresión "procesamiento por fusión" se usa para implicar cualquier proceso en el que el polímero se ablanda o se funde, como extrusión, pelletización, soplado de película y fundición, termoformación, formación de compuesto en forma de polímero fundido, y similares.

5 El término "extrusor" se usa en su significado más amplio para incluir aquellos dispositivos tales como un dispositivo que extrude pellets o pelletizador.

Las expresiones "mezcla" o "mezcla polimérica", tal como se usan en la presente, implican una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser miscible o no. Esta mezcla puede separarse o no en fases. Una mezcla de este tipo puede contener o no una o varias configuraciones de dominio, tal como se determina por microscopía electrónica de transmisión, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

## 10 MÉTODOS DE ENSAYO

### Densidad

15 La densidad de la resina se midió por medio del método de desplazamiento de Arquímedes, ASTM D 792-03, Método B, en isopropanol. Los especímenes se midieron en el lapso de 1 hora de moldeo, después de acondicionar en el baño de isopropanol a 23 °C durante 8 minutos para obtener un equilibrio técnico antes de la medición. Los especímenes eran moldeados por compresión de acuerdo con ASTM D-4703-00, Anexo A, con un período de calentamiento inicial de 5 min a 190 °C ( $\pm 2$  °C) y a 15 °C/min de velocidad de enfriamiento para el Procedimiento C. El espécimen se enfrió hasta 45 °C en la prensa, con enfriamiento continuado hasta "estar frío al tacto".

### **Propiedades de flexión y de módulo secante**

20 La rigidez de la resina se caracterizó mediante la medición del Módulo de flexión al 5% de deformación y los Módulos Secantes al 1 % y 2 % de deformación, y con un ensayo de una velocidad de 13 mm/min (0,5 pulgada/min) de acuerdo con el ASTM D 790-03 Método B. Los especímenes fueron moldeados por compresión de acuerdo con ASTM D-4703-00 Anexo 1, con un período de calentamiento inicial de 5 min a 190 °C ( $\pm 2$  °C) y con un gradiente de enfriamiento de 15 °C/min de acuerdo con el Procedimiento C. El espécimen fue enfriado a 45 °C en la prensa bajo enfriamiento continuo hasta "fresco" al tacto.

### 25 **Propiedades a la tracción**

30 La resistencia a la tracción bajo fluencia, alargamiento bajo fluencia, resistencia a la tracción bajo rotura, y alargamiento a la rotura, fueron medidos de acuerdo con ASTM D-638-03 con una velocidad de ensayo de 5,08 cm (dos pulgadas) por minuto. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo a 23 °C sobre especímenes rígidos de tipo IV, que fueron moldeados por compresión según ASTM D 4703-00, Anexo A-1, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a 190 °C ( $\pm 2$  °C) y un gradiente de enfriamiento de 15 °C/min de acuerdo con el Procedimiento. El espécimen fue enfriado a 45 °C en la prensa bajo enfriamiento continuo hasta "fresco al tacto".

### **Ensayo de impacto sobre la parte superior del banco para establecer la resistencia RCP (Rapid Crack Propagation, propagación rápida de las fisuras)**

35 Se midió la resistencia contra la propagación rápida de las fisuras de acuerdo con el ASTM F-2231-02a mediante un espécimen moldeado por compresión de acuerdo con ASTM F-1473-01, salvo que el espesor era de 2 mm y la profundidad de la entalladura era de 1,5 mm. La temperatura en la máquina de ensayo era de 23 °C.

**Propagación rápida de las fisuras:** una tubería de SDR 11 de ocho pulgadas (20,32 cm), dimensionada de acuerdo con ASTM D-2513-07, fue sometida a ensayo de acuerdo con ISO 13477-1997 para T<sub>c</sub>, temperatura crítica.

### 40 **PENT (Pennsylvania Notch Test, Ensayo de entalladura de Pensilvania) para la resistencia al crecimiento lento de las entalladuras)**

45 Se llevó a cabo el ensayo PENT (Ensayo de entalladura de Pensilvania) que es un ensayo de crecimiento lento de las entalladuras, para lo cual se siguió el procedimiento descrito en ASTM F-1473-01, a 80 °C y 2,4 MPa, a menos que se especifique otra cosa. En el método PENT, se expone un espécimen de ensayo entallado en un sólo lado a una carga constante en un horno bajo una temperatura bien controlada. Es posible medir el tiempo hasta el fallo mediante un mecanismo de relojería, y es posible medir el coeficiente de fallo con un microscopio o un calibre con dial. La profundidad de la entalladura es por lo general de aproximadamente el 35% del espesor de la muestra. El ancho de la entalladura puede variar entre 15 y 25 milímetros, y las ranuras laterales pueden variar de 0,5 a 1 mm, en función del ancho del espécimen.

50 En el ensayo de PENT, se practica una entalladura en la muestra para lo cual se presiona una hojilla de afeitar sin usar en el espécimen con una velocidad inferior a 0,25 mm/minuto. Las velocidades inferiores a 0,25 mm/ minuto evitar dañar la punta de la entalladura y siguen proveyendo un tiempo de entalladura razonablemente corto. Cuando las velocidades de entalladura son superiores a 525 micrones/minuto, el tiempo de fallo se incrementa de manera

significativa. Las velocidades de entalladura para las ranuras laterales no son particularmente importantes. El aparato debería asegurar que la entalladura y las ranuras laterales sean coplanares.

- 5 Durante el ensayo debe tenerse cuidado de asegurar que las mordazas de sujeción del espécimen estén adecuadamente dispuestas. A tal efecto, las mordazas deben estar alineadas y centradas con respecto al eje longitudinal del espécimen. Durante el asido la entalladura no debería ser activada mediante curvado o retorcimiento del espécimen. Debe utilizarse un aparejo de alineación para ayudar en asir adecuadamente el espécimen, para alinear las mordazas y para evitar toda curvar o torcer el espécimen. Además, las mordazas deberían tener caras aserradas a efecto de impedir el resbalamiento, y los extremos de las mordazas deberían estar separados en por lo menos 10 mm con respecto a la entalladura.
- 10 El aparato de ensayo puede ser un dispositivo de carga directa o un dispositivo de carga por palanca. Una relación de palanca de 5:1 ha demostrado ser muy conveniente. Las mordazas pueden estar fijadas en la máquina de carga mediante lengüetas, las cuales tiene una acción universal de manera tal que la carga aplicada consiste en tracción pura. La tensión aplicada se basa en el área de la sección transversal no entallada. El valor de la tensión aplicada depende de la temperatura de ensayo. El valor recomendado es tal que se produzca una fractura frágil lo más rápidamente posible. Las tensiones más elevadas produjeron un fallo frágil y las tensiones menores prolongan el tiempo de ensayo. Los fallos que presentan un modo de fallo puramente dúctil no son adecuados. Para las muestras de polietileno, la tensión máxima para fractura frágil, la tensión aplicada debería tener los valores de 5,6, 4,6, 4,2 y 2,4 MPa a temperaturas de 23, 42, 50, 80°C, respectivamente. En general, la tensión para fallo frágil debido al crecimiento lento de las fisuras debería ser inferior a la mitad del punto de fluencia a dicha temperatura de ensayo en particular. La temperatura debería controlarse dentro de más o menos 0,5 °C. No se recomienda que el polietileno sea sometido a ensayo a temperaturas superiores a los 80°C por cuanto durante el ensayo pueden presentarse cambios morfológicos significativos. En términos generales, y en función de la temperatura de ensayo, un cambio de 1 °C en la temperatura de ensayo cambiará el tiempo para que se presente el fallo, en 10 a 15%.

#### ***ESCR (Environmental Stress Crack Resistance, resistencia a las fisuras por tensiones ambientales)***

- 25 Se midió el ESCR (resistencia a las fisuras por tensiones ambientales) de acuerdo con el ASTM-D 1693-01, Método B, con sea 10 sea 100 % Igepal Co-630, o Método C con 100 % de Igepal. Los especímenes fueron moldeados de acuerdo con ASTM D 4703-00, Anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de 5 minutos a aproximadamente 190 °C y con un gradiente de enfriamiento de 15 °C/minuto de acuerdo con el Procedimiento C. El espécimen fue enfriado 45 °C en la prensa, efectuándose un enfriamiento continuo hasta "fresco al tacto".
- 30 En este ensayo se mide la sensibilidad de una resina a fallo mecánico por fisuración bajo condiciones de deformación constante, y en la presencia de un agente acelerador de la fisuración tal como jabones, agentes humectantes y similares. Las mediciones fueron llevada a cabo en especímenes entallados, en una solución acuosa al 10% o 10% en volumen de Igepal CD-630 (vendedor Rhône-Poulenc, NJ), manteniéndose a 50 °C, o al 100% en volumen de Igepal Co-630 a 100 °C. Se evaluaron diez especímenes por medición. El valor de ESCR de la resina se informa como F 50, que es el tiempo de fallo calculado de 50% con respecto al gráfico de probabilidades. Cuando no se presentaron fallos, se registró un valor de F0 mayor que una cantidad determinada de horas.

#### ***Resistencia al impacto***

- 40 La resistencia al impacto Izod (pie.libra/pulg) se determina para placas moldeadas por compresión entalladas a 23 °C y a - 40 °C de acuerdo con el ASTM D 256-03, Método A, para lo cual se utiliza un dispositivo de impacto manual Izod de Tinius Olsen, con un péndulo de una capacidad de 331.8 kg-m (200 pulg-libra). La medición del impacto de tracción (kN/m<sup>2</sup>, pie-libra/pulg<sup>2</sup>) se lleva a cabo de acuerdo con ASTM D 1822-99, con placas moldeadas por compresión de tipo SA, con orificios y lengüetas de 9,5 mm (3/8 pulg) de ancho, para lo cual se utiliza un Testing Machines Inc. Tensile Impact Model 43-02 con un péndulo de una capacidad de 0,276 mkg (2 pie libra).

- 45 Tanto las placas moldeadas por compresión de Izod como las de tracción se preparan según ASTM D 4703-00, Anexo A, con un periodo de calentamiento inicial a 190 °C (+/- 2 °C) y un gradiente de enfriamiento de 15 °C/min según el procedimiento C. El espécimen se enfría a 45 °C en la prensa, efectuándose un enfriamiento continuo hasta "fresco al tacto".

- 50 El ensayo de resistencia con dardo se lleva a cabo de acuerdo con ASTM D 1709-04 Método A, mediante la técnica de caja de escalera dejándose caer el dardo alrededor de la circunferencia de la muestra de película para lo cual se utilizan especímenes de película con 13µm (0,5 mil) y 25 µm (1,0 mil) de espesor. Los especímenes se toman de una línea de película soplada, después de por lo menos 3 min de soplado de la película con un labio de matriz seco para evitar rasguños. Para evitar efectos de envejecimiento, se mide el impacto de dardo dentro de una hora después de haberse tomado las muestras.

El punto de ablandamiento de Vicat (°C) se midió de acuerdo con el ASTM D-1525-98 vigente.

- 55 Se llevaron a cabo las mediciones OIT (Oxidation Induction Time, tiempo de inducción para la oxidación) para recubrimientos de tubos de acero de acuerdo con el ASTM D-3895-07 vigente.



Se midió la dureza de acuerdo con el ASTM D-2240-05 vigente.

Se midió el Impacto de Charpy de acuerdo con el ISQ 179 (versión 2000).

**Condiciones de extrusión de tubo para muestras de ensayo de estallido de tubos**

- 5 Se extruyeron tubos en una línea de extrusión Davis Standard 63,5 mm 2 1/2 pulg) 24/1 L/D, equipada con una matriz de tubo para la fabricación de tubo de 25,4 mm (1 pulg) nominal IPS (iron pipe size, tamaño de tubería de hierro) 9 - 15. La resina fue sea precompuesta amarillo en un paso de compounding o premezclado con un lote maestro amarillo como una mezcla de "sal y pimienta", consistente en el mismo polímero base que en esta invención y pigmento dióxido de titanio y pigmento amarillo cromato de plomo en un sistema de alimentador/mezclador Mc Quire, y se transportó por aire en un alimentador gravimétrico.
- 10 La formulación de lote maestro amarillo contiene 12,5% de un pigmento amarillo (por ejemplo, Krolor (R) KY-787D (Dominion Color Corp)), 12,5% en peso de dióxido de titanio (por ejemplo, TI-PURE (R) R 960-07 (DuPont) o Millenium TIONA (R) RCL-6 Millenium Inorganic Chemicals, Inc.), 0,15 % en peso de Irganox 168, y una resina portadora. En algunos casos, como por ejemplo tubería para gas, la resina portadora utilizada es la misma resina inventiva que la descrita en la presente.
- 15 También es posible extruir la tubería en forma natural o con un lote maestro negro de carbón. Los lotes maestro de negro de carbón adecuados incluyen sin limitación negro de carbón disperso en uno o más polímeros de polietileno de alta densidad o polímeros lineales de baja densidad, y negro de carbón disperso en uno o más componentes de las composiciones inventivas. El perfil de temperaturas de la extrusora de tubos y las condiciones del proceso se dan en el siguiente ejemplo. Se empleó un método de dimensionamiento al vacío para conferir las dimensiones a la tubería. Se empleó un tanque de agua de refrigeración adicional para solidificar la temperatura por completo. La temperatura del agua de refrigeración era de aproximadamente 10 °C. Se utilizó un extractor de velocidad variable, que se hizo funcionar bajo condiciones de velocidad constantes para el tamaño de tubería ensayado. La tubería saliente fue cortada en longitudes de 457,2 mm (18 pulgadas) para los ensayos de estallido hidrostático.
- 20

Las condiciones típicas para la extrusión de la tubería son como sigue:

- 25 Temperatura del tambor: 187,8 - 204,4 °C (3400 - 400 °F)  
 Temperatura de la matriz: 210 °C (410 °F)  
 Temperatura de fusión: 207,2 °C (405 °F)  
 Velocidad del tornillo: 70 RPM  
 Carga de Amp: 55 %
- 30 Presión de cabecera: 14 - 14,7 MPa (2.000 - 2.100 psi)  
 Velocidad: 56,7 - 63,5 kg/h (125 - 140 libras/hora)

**Ensayo de estallido de tubería**

- 35 Se midió la performance de la tubería en cuanto a estallido de acuerdo como se indica en ASTM D 1598 -02, ASTM D -1599, ASTM D 2837-04, ISO 1157 (1996) e/o ISO 9080 (2003), como se indica en las tablas experimentales. Las temperaturas y los tiempos se especifican en las tablas del capítulo de experimentos.

**Velocidad de flujo en estado de fusión mediante plastómetro de extrusión**

- 40 Las mediciones de la velocidad del flujo en estado de fusión fueron llevados a cabo de acuerdo con ASTM D-1238-04, Condición 190 °C/2,16 kg y Condición 190°C/21,6 kg, que se conocen como I2 e I21, respectivamente. La velocidad de flujo en estado de fusión es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por lo tanto, cuanto más elevado sea el peso molecular, tanto menor será la velocidad de flujo en estado de fusión, si bien la relación no es lineal. El MFR (Melt Flow Ratio, relación entre los flujos del estado fusión es la relación entre la velocidad de flujo en estado de fusión (I21) y la velocidad del flujo en estado de fusión (I2), a menos que se indique otra cosa.

- 45 Cuando se ensayan los polímeros con ayudante de procesamiento fluorelastómero, el indexador de fusión debería ser concienzudamente limpiado después de cada utilización.

**Productos finos poliméricos**

La cantidad de polímeros en una muestra dada se determinó mediante el siguiente método: 500 gramos del polímero fueron añadidos en un conjunto de cribas o tamices estándar consistente en los siguientes tamaños de

malla US: 10, 18, 35, 60,120, 200 (2.000 micrones, 1.000 micrones, 500 micrones, 250 micrones, 125 micrones, 75 micrones) y bandeja. Se utilizó un sacudidor Rotap o Gradex 2000 para separar las partículas. Los materiales que pasan a través de la malla de criba 120 y que permanecen sobre la bandeja son clasificados como finos. Se utiliza la media geométrica para calcular el tamaño promedio de las partículas APS (average particle size).

5 **Densidad aparente**

Se determinó la densidad aparente del polímero mediante ASTM D 1895-96 (reaprobado 2003).

**Puntuación del aspecto de la película (FAR, Film Appearance Rating)**

10 Se obtiene un valor FAR comparando la película extruida con un conjunto de estándares de película de referencia, tanto con un espesor de 38 µm (1,5 mil) para la tubería como para las resinas de moldeo por soplado. La resina de película se fabrica con un espesor de 1 mil (25) y compara con películas estándar de 38µm (1,5 mil). Los estándares son provistos por The Dow Chemical Company (Método de ensayo PEG # 510 FAR). Para todas las resinas con excepción de las resinas de película, se utiliza el siguiente método. La resina extruida es resina pelletizada que incluye el o los estabilizadores. Para preparar los especímenes de película se utilizó una extrusora Model CE-150-20, 38 mm (1,5 pulg) 20:1 L/D, MPM Custom Equipment eléctricamente calentado refrigerado por aire con 7 zonas de calentamiento (3 tambor, 1 compuerta, 3 matrices).

15

Una descripción más detallada de la extrusora es como sigue:

Extrusora:fabricante: MPM Polymer Systems, Inc.

Tipo: Low Boy (610 mm (24 pulg) Center Line)

Calentamiento:controladores eléctricos de 425 °C

20

Refrigeración: solamente sobre la tolva (agua)

Velocidad:variable

Fabricante del tornillo: MPM Polymer Systems, Inc.

Tipo:tornillo 20:1 de polietileno de baja densidad estándar perforado a mitad de camino a la sección de transición

Diámetro:38 mm (1,5 pulg)

25

La D:20/1

Fabricante de la matriz: MPM Polymer Systems, Inc.

Diámetro: 100 mm (4 pulg)

Huelgo:0,762 mm (30 mil)

Tipo:Deep Side Fed

30

Fabricante del soplante: Buffalo Farge

Vaporizador del control del flujo de aire sobre la succión

Válvula de control del flujo de aire en la descarga

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

Cámara equalizadora de aire entre soplante y aire

35

Fabricante del anillo de aire: MPM Polymer Systems, Inc.

Layout 708

Diámetro: 172 mm (6,75 pulg) diámetro interior

Tipo: dos labios

Altura de la torre: 914 mm (36 pulg)

40

Longitud del armazón rebatible: 343 mm (13,5 pulg)

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

Tornillo: posición neutra

Tolva de agua: flujo completo

Temperatura (°C):

- 5 Zona 1210
- Zona 2210
- Zona 3210
- Compuerta225
- Adaptador225
- 10 Matriz zona 1225
- Matriz zona 2225
- Pack de cribas, acero inoxidable, malla 40/40
- Salida:

Velocidad del tornillo:65 rpm

- 15 Relación de soplado 2/1
- Ancho recostado plano:304,8 mm (12 pulg)
- Altura de línea de helada;254 mm (103 pulg)
- Altura de la torre:914,4 mm (36 pulg)
- Ensayo de evaluación de la cinta:
- 20 Velocidad de rodillo de pellizco:1,29 m/s (254 pie/min)
- Espesor d la película: 0,038 mm(1,5 mil)
- Intervalo para el espesor de la película: 33- 43  $\mu$ m (1,3 - 1,7 mil)

La velocidad del tornillo puede ajustarse para obtener productividades adecuadas. La línea de helada se mide desde el nivel inferior del anillo de aire. La velocidad del rodillo de pellizco se varía hasta que se obtuvo un espesor de 38 micrones (1,5 mil). El espesor de la película se mide mediante un calibre indicador de dial Federal de acuerdo con ASTM D 374.

- 30 Después de que la extrusora hubo llegado al equilibrio térmico, y se está produciendo una película uniforme, se tomó una muestra de película 3 m de longitud. Las evaluaciones se basan en la peor sección vista en cada muestra. Esta evaluación se basa en el nivel o concentración de geles observados en la película, lo que es una expresión general para una imperfección discreta en la película de polietileno. Los geles pueden formarse a partir de material de elevado peso molecular, ser límpidos o descolorados, de pelusa o de otra contaminación extraña, o contaminación cruzada de las resinas. Los geles son el defecto más común que se encuentra en las películas, y representan una gran porción de la evaluación de la película. Se observan otros defectos pero normalmente no están incluidos en el valor del aspecto de la película. En caso de necesidad se hace referencia a un conjunto de estándares para películas de alta densidad durante esta evaluación. Los valores se dan en incremento de 10 unidades que varían entre +50 (lo mejor) a - 50 (lo peor).
- 35

**LTD (Lamellar Thickness Distribution, distribución laminar de los espesores)**

- 40 Una curva de LTD se refiere a un gráfico del porcentaje ponderal como una función del espesor laminar (Lc). Es posible encontrar información adicional en la Patente de los Estados Unidos 4.981.760 y en la publicación de los Estados Unidos 2004/0034169 A1.

Los datos de LTD se obtienen y analizan de la manera siguiente. Las muestras se recortan directamente de los productos de polietileno fabricados. Las muestras de DSC se toman de la pared de la tubería, de la película o de las placas utilizadas por las mediciones de PENT. También es posible tomar muestras de las pellas a efectos de

5 obtener una vista sobre el efecto de las condiciones de pelletización sobre el LTD. Si el proceso de fabricación no permite obtener un perfil uniforme de enfriamiento/solidificación, se toman muestras de diferentes partes del producto a efecto de reflejar esas diferencias. Esto puede ser importante en las tuberías extruidas si la tubería fue  
 10 enfriada desde fuera hacia dentro mediante agua fría de manera tal que por ello el gradiente de enfriamiento disminuyó desde fuera hacia el interior de la pared de la tubería. Para reflejar estas diferencias, se toman por lo menos tres muestras de la capa exterior, media e interna de la pared de la tubería. Se analizan aproximadamente 10 mg de muestra mediante DSC, para lo cual se utiliza un gradiente de calentamiento de 10 °C/minuto. Para mejor comparar las diferencias causadas por las variables moleculares, la historia de la solidificación de la muestra se estandariza como sigue: se recristaliza la muestra fundiendo el espécimen en el portamuestra de DSC a 190 °C, y  
 15 seguidamente se enfría a 30 °C con un gradiente de 20 °C/minuto a efectos de eliminar los artefactos en la curva de DSC que en caso contrario podrían ser observados debido a condiciones de fabricación previas.†

Se utiliza un procedimiento de tres pasos. Primero se determina el LTD en productos de tales como tuberías y películas mediante el escaneo de la muestra de 30 °C a 190 °C, con un gradiente de calentamiento de 10 °C/minuto. La característica del LTD resultante se asocia tanto con las variables del material como con las condiciones de  
 20 procesamiento. La muestra se mantiene a 190 °C durante un minuto a efectos de relajar por completo las cadenas moleculares. En segundo lugar, se enfría la muestra con un gradiente de enfriamiento de 20 °C/minuto, de 190 °C a 30 °C, a efectos de permitir que la muestra se recristalice bajo condiciones controladas. Se mantiene la temperatura a 30 °C durante un minuto. En tercer lugar se calienta la muestra con un gradiente de 10 °C/minuto para determinar el LTD en la muestra recristalizada. Se utiliza el LTD para investigar el efecto de las variables del material mediante la eliminación de los factores de la fabricación. En primer lugar se integra el pico de fusión de DSC. La temperatura de fusión y el área parcial correspondiente integrada del pico de fusión son registradas. La temperatura de fusión se utiliza seguidamente para calcular el espesor de la lámina,  $l$ , de cristal de polietileno de acuerdo con la ecuación de Thomson-Gibbs, bien conocida, del punto de fusión  $T_m$ .

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

25 donde  $T_m^{\circ}$  es el punto de fusión de equilibrio de un cristal infinito,  $\sigma_e$  es la energía libre superficial del plano basal, y  $\Delta h_m$  es la entalpía de fusión por volumen unitario. En la obra *Die Makromolekulare Chemie* 1968, 113, 1-22, Illers and Hendus determinaron experimentalmente las constantes en la ecuación (1). El espesor de la lámina,  $L_c$  (μm), puede seguidamente calcularse a partir del punto de fusión,  $T_m$  (K).

$$L_c = \frac{0.62 - 414.2}{414.2 - T_m} \quad (2).$$

30 Para una dada temperatura de fusión a partir del pico de fusión de DSC, se obtiene el correspondiente espesor de lámina a partir de la ecuación (2). La distribución de los espesor de las láminas también se analizan en: *Polymer* vol. 38, edición 23 (1997) por Zhou, Hongi and Wilkes, cuya revelación se incorpora en la presente a título de referencia. El área parcial integrada del pico de fusión se utiliza para calcular el peso porcentual diferenciado del cristal para un  
 35 dado espesor de lámina. El área parcial  $\Delta H_i$  de un pico de fusión de DSC se supone que es proporcional al peso porcentual del cristal de lámina dentro de esa área parcial. El peso porcentual diferenciado, % en peso, de la lámina en el espesor  $L$ , se determinan por lo tanto mediante la ecuación (3):

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

40 El gráfico del porcentaje de peso obtenido a partir del área parcial integrada como una función del espesor de la lámina, permite obtener la curva de LTD. Además, la fusión calórica total del pico de fusión puede ser utilizada para determinar la cristalinidad. El proceso de análisis detallado de los datos se expone en lo que sigue: el análisis de la curva de LTD obtenido a partir del procedimiento descrito anteriormente puede ser tratada por analogía con el análisis de (MWD) o índice de polidispersidad (PDI) basado en el peso molecular ponderal ( $M_w$ ) y numérico ( $M_n$ ), espesor promedio,  $L_t$ , promedio  $L_c$ , espesor de lámina, y por lo tanto se definen mediante las ecuaciones (4) y (5).

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

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

Por lo tanto, y de manera similar al índice de polidispersidad (PDI = MWD = Mw/Mn), que provee información relacionada con la distribución de los pesos moleculares, el índice de dispersidad de la lámina, LDI; está dada por la siguiente ecuación:

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

Por lo tanto, el LDI es una característica representativa del ancho de la curva de LTD.

#### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mediciones térmicas, Tm y Tc, se generan por medio de un TA Instruments Modelo Q1000 DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un automuestreador. Se pasa a través un flujo de purga de gas nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se comprime en una película delgada usando una prensa a 175 °C y 10,3 MPa (1500 psi) de presión máxima durante aproximadamente 15 segundos, luego se enfría al aire hasta temperatura ambiente a presión atmosférica. Luego se cortan 3 a 10 mg de material en un disco de 6 mm de diámetro usando una perforadora de papel, se pesa con una precisión de 0,001 mg, se coloca en un platillo de aluminio liviano (aproximadamente 50 mg) y luego se engarza y se cierra.

El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperaturas. La muestra se calienta rápidamente hasta 180 °C y se mantiene isotérmico durante tres minutos, a fin de eliminar cualquier historial térmico previo. La muestra se enfría luego hasta -40 °C, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantiene a -40 °C durante tres minutos. La muestra se calienta luego hasta 150 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y luego las curvas de calentamiento.

#### Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El siguiente procedimiento se usó para determinar la arquitectura molecular de diversas composiciones poliméricas. El sistema cromatográfico consistía en un cromatógrafo Waters (Millford, MA) de permeación en gel a alta temperatura 150 °C, equipado con un detector de dispersión de luz láser biangular Precision Detectors (Amherst, MA) modelo 2040. El ángulo 15° del detector de dispersión de la luz se usó con fines de cálculos. La recolección de datos se realizó usando el software Viscotek TriSEC versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de cuatro canales. El sistema se equipó con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories.

El compartimiento de la estructura en carrusel se operaba a 140 °C y el compartimiento de la columna se operaba a 150 °C. Las columnas usadas eran cuatro Shodex HT 806M 300 mm, columnas de 13 µm y una Shodex HT803M 150 mm, de 12 µm. El disolvente usado era 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon en una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y disolvente de preparación de la muestra contenía 200 µg/g de hidroxitolueno butilado (BHT). Se rociaron a mbas fuentes de disolvente con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitaron moderadamente a 160 °C durante 4 horas. El volumen de inyección usado era de 200 microlitros y la tasa de flujo era de 0,67 mililitros/min.

La calibración de la columna de GPC fijada se realizó con 21 estándares de poliestireno de distribución estrecha del peso molecular con pesos moleculares que van de 580 a 8.400.000 g/mol que se dispusieron en seis mezclas "cóctel" con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los estándares se compraron de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los estándares de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 g/mol y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación moderada durante 30 minutos. Las mezclas de estándares estrechos se corrieron primero y en orden decreciente el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de poliestireno estándar se convirtieron en pesos polietileno moleculares de polietileno usando la ecuación 8 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

Mpolietileno = A x (Mpoliestireno)<sup>B</sup> (8),

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

5 El enfoque sistemático para la determinación de los off-sets del multidetector se realizó de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992) y Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992)), optimizando los resultados de registro del detector dual de poliestireno amplio 1683 de Dow a los resultados de calibración de la columna estándar estrecha usando software interno.

10 Los datos de peso molecular para la determinación off-set se obtuvo de una manera consistente con la publicada 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 inyectada general usada para la determinación del peso molecular se obtuvo del área de índice de refracción de la muestra y la calibración del detector del índice de refracción de un homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol de peso molecular, que se midió en referencia al estándar de homopolímero de polietileno NIST 1475. Las concentraciones cromatográficas se asumieron suficientemente bajas como para eliminar los efectos del segundo coeficiente virial (efectos de concentración sobre el peso molecular).

15 Los cálculos del peso molecular se realizaron usando software interno. El cálculo del peso molecular medio en número, el peso molecular medio en peso y el peso molecular medio z se realizaron de acuerdo con las siguientes ecuaciones, asumiendo que la señal del refractómetro es directamente proporcional a la fracción en peso. La señal del refractómetro sustraída de la línea de base se puede sustituir directamente por la fracción en peso en las siguientes ecuaciones. Observar que el peso molecular puede ser de la curva de calibración convencional o el peso molecular absoluto de la relación de dispersión de la luz a refractómetro. Una estimulación mejorada del peso molecular medio z, la señal de dispersión de la luz sustraída de la línea de base se puede sustituir por el producto de peso molecular medio en peso y la fracción en peso en la siguiente ecuación (9):

$$\begin{array}{ccc}
 \text{a)} \quad \overline{M}_n = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i/M_i)} & \text{b)} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum (w_i * M_i)}{\sum w_i} & \text{c)} \quad \overline{M}_z = \frac{\sum (w_i * M_i^2)}{\sum (w_i * M_i)} \quad (9).
 \end{array}$$

25 El término "bimodal", tal como se usa en la presente, significa que el MWD en una curva de GPC exhibe dos componentes poliméricos, en donde un componente polimérico puede existir incluso como una joroba, un rellano o un extremo respecto del MWD del otro componente polimérico. Un MWD bimodal se puede deconvolucionar en dos componentes: componente LMW y componente HMW. Después de la deconvolución, se pueden obtener el ancho del pico en la mitad del máximo (WARM) y el peso molecular medio (Mw) de cada componente. Luego se puede calcular el grado de separación (DOS) entre los dos componentes por medio de la ecuación 10:

$$\text{DOS} = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{\text{WARM}^H + \text{WARM}^L} \quad (10).$$

35 en donde  $M_w^H$  y  $M_w^L$  son el respectivo peso molecular medio en peso del componente HMW y el componente LMW; y  $\text{WARM}^H$  y  $\text{WARM}^L$  son el respectivo ancho del pico en la mitad del máximo de la curva de distribución del peso molecular deconvolucionado para el componente HMW y el componente LMW. El DOS para la nueva composición es de 0,01 o más. En algunas formas de realización, el DOS es mayor que 0,05, 0,1, 0,5 ó 0,8. Con preferencia, el DOS para los componentes bimodales es de al menos 1 o más. Por ejemplo, el DOS es de menos 1,2, 1,5, 1,7, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 ó 5,0. En algunas formas de realización, el DOS está entre 5,0 y 100, entre 100 y 500 o entre 500 y 1.000. Se ha de notar que el DOS puede ser cualquier número en el intervalo anterior. En otras formas de realización, el DOS excede 1.000.

#### 40 Hinchamiento

El hinchamiento de la resina se mide por medio del método de hinchamiento de Dow Lab, que consiste en medir el tiempo requerido por un tramo de polímero extruido para recorrer una distancia predeterminada de 230 mm. El geógrafo de Göttfert 2003 con barra de 12 mm y equipado con un matriz capilar 10 L/D se usa para la medición. La medición se lleva a cabo a 190 °C en dos velocidades de cizallamiento fijas, 300 s<sup>-1</sup> y 1.000 s<sup>-1</sup>, respectivamente. 45 Cuanto más se hincha la resina, más lento se mueve el tramo libre final, y más tiempo le toma cubrir 230 mm. El hinchamiento se informa en valores de t300 y t1000 (s).

Reología

5 La muestra se moldea por compresión en un disco para medición de la reología. Los discos se preparan comprimiendo las muestras en placas de 1,8 mm (0,071") y luego se cortan en discos de 25,4 mm (1 in). El procedimiento de moldeo por compresión es de la siguiente manera: 85 °C (365 °F) durante 5 min a 689 kPa (100 psi); 185 °C (365 °F) durante 3 minutos, a 10,3 MPa (1500 psi); enfriamiento a 15 °C (27 °F)/min a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C). 1

10 La reología de la resina se mide en el reómetro ARES I (Advanced Rheometric Expansion System). El ARES es un reómetro de estiramiento controlado. Un accionador rotativo (servomotor) aplica deformación por cizallamiento en la forma de estiramiento a una muestra. En respuesta, la muestra genera un torque, que se mide por medio del transductor. El estiramiento y el torque se usan para calcular las propiedades mecánicas dinámicas tal como módulo y viscosidad. Las propiedades viscoelásticas de la muestra se miden en la masa fundida, usando un placa paralela, una tensión constante (5%) y temperatura (190 °C) y en función de la frecuencia variante (0,01 a 100 ó 500 s<sup>-1</sup>). El módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), tan delta y viscosidad compleja (eta\*) de la resina se determinan usando el software Rheometrics Orchestrator (v. 6.5.8).

15 La caracterización reológica de bajo cizallamiento se realiza en un Rheometrics RS5000 en modo de estrés controlado, usando dispositivos de placas paralelas de 25 mm. Este tipo de geometría se prefiere al cono y la placa porque requiere sólo un mínimo flujo de apretamiento durante la carga de la muestra, reduciendo así los estreses residuales.

20 Las mediciones de fluencia se llevan a cabo a 170 °C y 190 °C. Después de llevar a cero la brecha entre las placas paralelas, la temperatura se eleva hasta 220 °C para la carga de la muestra (durante aproximadamente 5 min), a fin de acelerar la relajación de estreses normales y luego se reduce hasta la temperatura de medición. El ensayo de fluencia se realiza bajo un estrés de 20 Pa, que es lo mejor para obtener una buena relación de señal a ruido (S/N), mientras que quedaba en el régimen lineal (baja deformación). La deformación se registra con tiempo hasta 30.000 s o hasta nivelar la viscosidad, indicando que se alcanzó el estado estable. La viscosidad en estado estable se determina usando la característica automática del software Rheometrics Orchestrator (v. 6.5.8). Se corren varias repeticiones hasta reducir la desviación estándar en la viscosidad en estado estable a menos del 4%.

30 Se lleva a cabo un ensayo de espectroscopia mecánica dinámica (DMS), también denominada "frequency sweep", en modo de estrés controlado antes y después de la primera corrida de fluencia para controlar la degradación. La frecuencia angular varía de 0,1 a 100 rad/s con una amplitud de estrés de 1000 Pa, que corresponde a amplitudes de tensión de entre 0,1% (a 100 rad/s) y 10% (a 0,1 rad/s). Se concluye que la estabilidad es buena. En las subsiguientes corridas, el ensayo de DMS se corre sólo después del ensayo de fluencia para evitar introducir perturbaciones debidas a la historia de cizallamiento.

35 Los datos puntuales en estado estable de la fluencia se combinan con la curva de viscosidad de DMS para extender el intervalo accesible de tasas de cizallamiento a 10<sup>-6</sup> l/s y se ajustan con el modelo de 4 parámetros de Carreau-Yasuda:

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

Contenido de antioxidantes por cromatografía líquida de alta presión (HPLC)

40 Los antioxidantes, tales como Irgafos 168 e Irganox 1010, se usan comúnmente para proteger el polímero de degradación térmica y/u oxidativa. Irganox 1010 es tetrakis (metileno (3,5-di-ter-butilo-4-hidroxihidrocinnato) disponible de Ciba Geigy Inc. Irgafos 168 es tris-(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito disponible de Aldrich Chemical Company.

45 Preparación de la muestra: los pellets de poliolefina se pulverizan usando un molinillo Retsch Modelo ZM100 equipado con un tamiz de 1,0 mm. El tamiz de 1,0 mm produjo partículas con un tamaño promedio de 0,5 mm. Los pellets y el molinillo se enfrían rápidamente con nitrógeno líquido antes de moler. Aproximadamente 2 gramos de polímero se colocan en un recipiente de poliestireno y aproximadamente 50 mL de nitrógeno líquido se añaden para enfriar el polímero. Aproximadamente 50 mL de nitrógeno líquido se vierten en el embudo del molinillo para enfriar las partes mecánicas, seguido de vertido del líquido los pellets del recipiente de poliestireno en el molinillo.

50 Extracción: 5 gramos del polvo se extraen con 40 mls de disulfuro de carbono (C<sub>2</sub>S) agitando con un agitador automático durante 72 horas. 5 mls del extracto se extraen de la capa inferior transparente clara del extracto de CS<sub>2</sub> y se seca bajo una corriente de nitrógeno seco de flujo moderado. El residuo resultante se disuelve en 5 mls de isopropanol, con calentamiento moderado en un baño de vapor, se enfría y se filtra usando un filtro de jeringa de 0,2 m en un vial de muestras de HPLC y se analizan por HPLC de acuerdo con el siguiente procedimiento.

El instrumento de PLC es un HP 1090 disponible de Hewlett-Packard, Inc., con una columna Thermo Hypersil de Keystone Scientific. El empaquetamiento de la columna es Waters Spherisorb ODS 2. El tamaño de la columna es

150 x 4,6 mm, el tamaño de poro es de 8 nm (80 ångström) y tamaño de partícula de 3µm. El disolvente inicial es una mezcla de 30% de agua y 70% de acetonitrilo. A los 10 minutos, se introduce 100% de acetonitrilo, luego se introduce a los 15 minutos una mezcla de 80% de acetonitrilo y 20% de isopropanol. El tiempo total de corrida es de 20 minutos, a una velocidad de flujo de 1 ml por minuto. Se controla una longitud de onda de 276 nm.

- 5 La calibración para cada aditivo se lleva a cabo preparando una concentración conocida del aditivo en isopropanol (aproximadamente 0,03 g por 100 ml). Para Irgafos 168 oxidado, la calibración se lleva a cabo oxidando una solución estándar de isopropanol de Irgafos 168 con exceso de peróxido de hidrógeno durante 1 hora.

#### Temperatura de fragilidad

- 10 La temperatura de fragilidad se mide de acuerdo con ASTM D-746-98, procedimiento A, usando un Tinius Olsen Brittle Point Tester, con espécimen de tipo 1, para el tipo de accesorio A, tensado con torque de la Nota 8. El medio de transferencia de calor es metanol o isopropanol.

#### Estabilidad térmica

- 15 La estabilidad térmica se mide de acuerdo con ASTM D-3350-02, sección 10.1.9, por medio de una técnica de DSC. La estabilidad térmica también se denomina tiempo de inducción de oxidación, con el tiempo de falla medido a 210 °C. Los especímenes de ensayo tomados del tubo o los accesorios, hechos de material virgen, se miden usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se cumplen las direcciones del fabricante del instrumento (DSC) respecto de la calibración y la operación, excepto cuando están en conflicto con otras partes de la sección 10.1.9. La resina a base de polietileno contiene suficiente antioxidante de modo que la temperatura de inducción mínima sea de 220 °C, cuando se ensaya de acuerdo con la sección 10.1.9.

- 20 Calificación de mínima resistencia requerida (MRS)

La calificación de mínima resistencia requerida (MRS) se determina de acuerdo con ISO 9080, usando un espécimen de tubo de 2,54 cm (1 pulgada) con proporción dimensional estándar (SDR = diámetro / espesor mínimo de pared) = 11. El espécimen tubular se sella con presión interna conocida y se sumerge en un baño de agua a la temperatura especificada.

- 25 El promedio g'

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

- 30 El sistema cromatográfico consistía en un cromatógrafo Waters (Millford, MA) de alta temperatura 150 °C, equipado con un detector de dispersión de luz láser biangular Precision Detectors (Amherst, MA) Modelo 2040, un detector infrarrojo IR4 de Polymer Char (Valencia, España) y un viscosímetro Viscotek (Houston, TX) 150R de 4 capilares. El ángulo de 15 grados del detector de dispersión de luz se usó con fines de cálculos. La recolección de los datos se realizó usando el software Viscotek TriSEC, versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema se equipó con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories. El compartimiento de la estructura en carrusel se operaba a 140 °C y el compartimiento de la columna se operaba a 150 °C. Las columnas usadas eran cuatro columnas "Mixed A-LS" de dispersión de luz de lecho mixto de 20 µm de Polymer Laboratories. El disolvente usado era 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon en una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y disolvente de preparación de la muestra contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Se rociaron ambas fuentes de disolvente con nitrógeno.
- 35 Las muestras de polietileno se agitaron moderadamente a 160 °C durante 4 horas. El volumen de inyección usado era de 200 microlitros y la tasa de flujo era de 0,67 mililitros/min.
- 40

- 45 La calibración de la columna de GPC fijada se realizó con 21 estándares de poliestireno de distribución estrecha del peso molecular con pesos moleculares que van de 580 a 8.400.000 y se dispusieron en seis mezclas "cóctel" con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los estándares se compraron de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los estándares de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 g/mol y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación moderada durante 30 minutos. Las mezclas de estándares estrechos se corrieron primero y en orden decreciente el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de poliestireno estándar se convirtieron en pesos polietileno moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):
- 50

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

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



El enfoque sistemático para la determinación de los off-sets del multidetector se realizó de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.* Chpt 12, (1992) y Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.* Chpt 13, (1992)), optimizando los resultados de registro (MW y IV) del detector dual de poliestireno amplio 1683 de Dow a los resultados de calibración de la columna estándar estrecha usando software interno.

Los datos de peso molecular para la determinación off-set se obtuvo de una manera consistente con la publicada 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 inyectada general usada para la determinación del peso molecular se obtuvo del área de índice de refracción de la muestra y la calibración del detector del índice de refracción de un homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol de peso molecular. Las concentraciones cromatográficas se asumieron suficientemente bajas como para eliminar los efectos del segundo coeficiente virial (efectos de concentración sobre el peso molecular).

El promedio  $g'$  se calculó para las siguientes muestras:

1. Calibración de los detectores de dispersión de la luz, viscosidad y concentración con homopolímero de polietileno NBS 1475 (o referencia equivalente);

2. Corrección de los ajustes del detector de dispersión de la luz y viscosímetro respecto del detector de la concentración, tal como se describe en la sección de calibración;

3. Sustracción de líneas de base de la dispersión de los cromatogramas de dispersión de la luz, viscosímetro y concentración y fijación de ventanas de integración que hacen que todos se integren en el intervalo del volumen de retención de bajo peso molecular en el cromatograma de dispersión de la luz que se podían observar del cromatograma del refractómetro;

4. Establecimiento de una línea de referencia de Mark-Houwink de homopolímero de polietileno lineal por inyección de un estándar con una polidispersidad de al menos 3,0, cálculo del archivo de datos (del método de calibración anterior) y registro de la viscosidad intrínseca y peso molecular de los datos corregidos de masa constante para cada porción cromatográfica;

5. Inyección de la muestra de interés de HDPE y cálculo del archivo de datos (del método de calibración anterior) y registro de la viscosidad intrínseca y peso molecular de los datos corregidos de masa constante para cada porción cromatográfica;

6. Desplazamiento de la viscosidad intrínseca de referencia lineal del homopolímero por el siguiente factor:  $IV = IV + 1/(1+2*SCB/1,000C*longitud\ de\ la\ ramificación)$ , donde IV es la viscosidad intrínseca de la muestra de HDPE de interés, SCB/1,0000 se determinó a partir de  $C^{13}$  RMN y la longitud de la ramificación es 2 para buteno, 4 para hexeno o 6 para octeno);

7. Cálculo de promedio  $g'$  de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$g' = \frac{\sum_{j=\text{donde } M > 40,000}^{M \text{ máximo}} \left[ c_j \times \left( \frac{IV_j}{IV_{L-j}} \right)_M \right] + \sum_{j=M \text{ mínimo}}^{\text{donde } M > 40,000} c_j}{\sum_{j=M \text{ mínimo}}^{M \text{ máximo}} c_j}$$

En la ecuación anterior,  $c$  es la concentración de la porción, IV es la viscosidad intrínseca de HDPE y NL es la viscosidad intrínseca de la referencia de homopolímero de polietileno lineal (corregido para SCB de la muestra de HDPE de interés) en el mismo peso molecular (M). La relación IV se asumió ser uno, en pesos moleculares inferiores a 40.000 para dar cuenta de la dispersión natural en los datos de dispersión de la luz.

La composición de polietileno puede tener un promedio  $g'$  igual o inferior a 1, tal como se midió por medio de GPC de Triple Detector, tal como se describió con anterioridad. Tal como se trató con anterioridad, el  $g'$  se expresa como la relación de viscosidad intrínseca de la presente composición de polietileno de alta densidad a la viscosidad intrínseca de una referencia de polímero lineal. Si  $g'$  es igual o mayor que 1, entonces la muestra analizada se considera lineal y si  $g'$  es inferior a 1, entonces por definición es un polímero ramificado en comparación con un polímero lineal. Sin embargo, los actuales métodos de ensayo se pueden someter a errores en su precisión y exactitud; así, se pueden tener en cuenta etapas apropiadas para tales errores de precisión. En consecuencia, pequeñas desviaciones, por ejemplo, valores inferiores o iguales a 0,020, de la unidad, es decir, 0,980 también se definirían como polímeros lineales.

**EJEMPLOS DE LA INVENCION**

Los siguientes ejemplos son para ilustrar esta invención y no para limitarla. Las relaciones, las partes y los porcentajes son en peso, a menos que se establezca otra cosa.

Se compararon las siguientes muestras:

5 Muestras de la invención: I922; I515; I516; I513; I514; I517; y D 2-4.

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

Muestras competitivas.: COM049; COM769; XD-66.

Preparación del catalizador

10 Preparación del precursor de catalizador

Para los ejemplos de la invención y comparativos, se preparó un precursor de catalizador de tricloruro de titanio en un recipiente de vidrio recubierto de aproximadamente 7.500 litros, equipado con control de presión y temperatura y un agitador a turbina. Se mantuvo una atmósfera de nitrógeno (< 5 ppm de H<sub>2</sub>O) en todos los momentos. Tetrahidrofurano 4,800 kg (10,500 lb) < 400 ppm de H<sub>2</sub>O) se añadieron al recipiente. El tetrahidrofurano se recuperó de un secador de circuito cerrado y contenía aproximadamente 0,1% de Mg y 0,3% de Ti. Se añadió "una solución de THF al 11%" de trietilaluminio para depurar el agua residual. Los contenidos del reactor se calentaron hasta 40 °C, y se añadieron 6 kg (13,7 lbs) de magnesio metálico granular (tamaño de partícula 0,1-4 mm), seguido de 97,3 kg (214,5 lbs) de tetracloruro de titanio durante un período de media hora.

20 La mezcla se agitó de forma continua. La exotermia resultante de la adición de tetracloruro de titanio causó que la temperatura de la mezcla se elevara hasta aproximadamente 44 °C. La temperatura se elevó luego hasta 70 °C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente cuatro horas, luego se enfrió hasta 50 °C. Al final de este período, se añadieron 238 kg (522 libras) de dicloruro de magnesio y se inició el calentamiento para elevar la temperatura hasta 70 °C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante otras cinco horas, luego se enfrió hasta 35 °C y se filtró a través de un filtro de malla 100 (150 µm) para eliminar los sólidos.

25 Se añadió sílice fumante (CAB-O-SIL™ TS-610, fabricado por Cabot Corporation) 368 kg (811 lbs) a la solución precursora anterior durante un período de una hora. La mezcla se agitó por medio de un agitador a turbina durante este período y durante 4 horas después, para dispersar bien la sílice. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 40 °C durante este período y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno seco en todos los momentos. La suspensión resultante se secó por pulverización usando un secador por pulverización de circuito cerrado de 2,4 m (8 pies) de diámetro, equipado con un atomizador rotativo. El atomizador rotativo se ajustó para dar partículas de catalizador con un D50 en el orden de 20-30 µm. La sección del depurador del secador por pulverización se mantuvo a aproximadamente +5 a -5 °C.

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

40 Preactivación parcial del precursor de catalizador

En algunas de las polimerizaciones (anotado reducción 0017), el precursor de catalizador se preactivó de forma parcial. La suspensión de aceite mineral de precursor se activó parcialmente por contacto a temperatura ambiente con una solución al 30% de aceite mineral de cloruro de dietilaluminio (DEAL), una solución al 50% de 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 inferior a cantidad estequiométrica, en base a la base de Lewis presente en el precursor. Una cantidad apropiada de activador se añadió mientras se agitaba. Al usar ambos activadores, primero se añadió la solución de DEAL y la suspensión se agitó durante una hora, seguido de adición de la solución de TNHA, seguido de agitación durante otras dos horas. Al usar sólo activador de DEAL o TNHA, la adición fue seguida por agitación durante al menos una hora antes de usar. Después de activación parcial, la suspensión que contiene el precursor parcialmente activado se retuvo a temperatura ambiente antes de usar.

Polimerización representativa

5 Para los ejemplos de la invención y comparativos, se copolimerizó el etileno con 1-hexeno en dos reactores de lecho fluido. Cada polimerización se realizó de modo continuo después de alcanzar el equilibrio, en las respectivas condiciones, tal como se establece en las respectivas tablas de las Tablas 2A-6I, tal como se indica más abajo. La polimerización se inició en el primer reactor por alimentación continua del catalizador (catalizador de Ziegler/Natta) y cocatalizador (trialquilaluminio) en un lecho fluido 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 gas del segundo reactor como un medio de transferencia. El segundo reactor también contenía un lecho fluido de gránulos de polietileno. Se introdujeron 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, compensan la presión restante tanto en el primer reactor como el segundo. En el segundo reactor, el cocatalizador se introdujo nuevamente. La mezcla de productos final se eliminó de forma continua. Tal como se sabe en la técnica, 1 kPa es 0,145 psi, 1 kg es 2,205 lb y 1 in es 25,4 mm.

Síntesis de resultados

15 Los ejemplos de la invención mejoraron el rendimiento de reventamiento a 60 °C que cumple con los requerimientos de la norma ASTM D-2513-05 de la categoría de rendimiento de reventamiento con base de diseño hidrostático de 1000 psi, cuando se ensaya a 60 °C. Esto significa que la intersección extrapolada de 100.000 horas de los datos desarrollados de falla dúctil cae dentro de la categoría de base de diseño hidrostático de 1000 psi (HDB) de acuerdo con la norma ASTM D-2837-04, cuando se ensayó a 60 °C. Esta categoría varía de 960 psi en el nivel inferior a 1200 psi en el nivel superior. La resistencia hidrostática a largo plazo se determina con una precisión de 10 psi. Se han de cumplir los procedimientos de redondeo en la práctica E 29 (ver la nota 1 en la norma ASTM D2837). Los valores de resistencia hidrostática de largo plazo que tienen 955 psi a 1195 psi en 100.000 horas califican para la clasificación de 1000 psi de HDB.

25 Las muestras comparativas están todas a la altura de la exigencia. La curva de falla dúctil tiene una distribución de 12-18 puntos o más, tal como se especificó en la norma ASTM D-2837-04, según la longitud del ensayo. Todas las muestras se ensayaron hasta al menos 6.000 horas y algunas muestras se ensayaron hasta 15.000+ horas o más. Estas muestras también tenían que tener un excelente rendimiento al impacto, como medida de rápida propagación de figuras y excelente rendimiento de desarrollo de fisuras lentas. Los ejemplos de la invención tenían ensayadas las mejores propiedades de impacto de todas las muestras. Cuando las características de mezcla del componente apropiado, tal como se midió por ATREF, muestran un pico único en un perfil ATREF de elución a más de 30 °C y tiene un coeficiente de peso molecular medio en viscosidad (CMv) inferior a -0,0032 en el log(Mv calculado) versus 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 en viscosidad), las muestras pasan los criterios de rendimiento de reventamiento a 60 °C.

35 Los tubos preparados a partir de las composiciones de la invención pasaron el protocolo de ensayo de validación de reventamiento primario a 60 °C del Plastics Pipe Institute (PPI) TR#3 (2003), sección F.4.1 .2, habiendo mantenido el rendimiento de reventamiento a 90 °C y 690 psi de tensión periférica, durante 3800 horas, sin fallar. Los tubos preparados a partir de las composiciones de la invención también podían ser ensayados de acuerdo con PPI TR#3, sección F.4.3, método de validación para lograr también el requerimiento de ensayo de validación.

40 Tabla 2A. Muestras de la invención

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Tipo	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción	Precursor
Condiciones del reactor (primer reactor)						
Temp. °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
C2 presión parcial MPa (psi)	0,23 (32,2)	0,22 (30,9)	0,219 (31,3)	0,20 (28,2)	0,19 (27,6)	0,25 (35,6)
Relación molar H2/C2	0,034	0,034	0,034	0,034	0,035	0,034
Relación molar C6/C2	0,070	0,070	0,062	0,080	0,081	0,087

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Etileno kg/hr (lb/hr)	10,0 (22,1)	9,3 (20,4)	9,25 (20,5)	9,57 (21,1)	8,89 (19,6)	12,38 (27,3)
Hexeno kg/hr (lb/hr)	0,45 (1,0)	0,41 (0,9)	0,36 (0,8)	0,50 (1,1)	0,50 (1,1)	0,59 (1,3)
Hidrógeno mkg/hr (mlb/hr)	2,86 (6,3)	2,63 (5,8)	2,72 (6,0)	2,54 (5,6)	2,31 (5,1)	2,90 (6,4)
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)	2,77 (6,1)	2,81 (6,2)	2,77 (6,1)	2,72 (6,0)	2,63 (5,8)	2,04 (4,5)
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/hr	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	14,4
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	11,39 (25,1)	10,89 (24,0)	10,84 (23,9)	10,89 (24,0)	10,93 (24,1)	15,79 (34,8)
Peso del lecho kg (lbs)	31,21 (68,8)	31,57 (69,6)	31,57 (69,6)	31,93 (70,4)	31,93 (70,4)	31,07 (68,5)
Densidad del lecho fluido kg/m3 (lb/ft3)	344,4 (21,5)	358,8 (22,4)	362,0 (22,6)	363,6 (22,7)	371,6 (23,2)	189,0 (11,8)
Volumen del lecho m3 (ft3)	0,27 (9,64)	0,30 (10,64)	0,30 (10,64)	0,30 (10,64)	0,30 (10,64)	0,33 (11,64)
Tiempo de residencia, hr	2,7	2,9	2,9	2,9	2,9	2,0
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m3 (lb/hr/ft3)	41,65 (2,6)	36,84 (2,3)	36,84 (2,3)	36,84 (2,3)	36,84 (2,3)	48,06 (3,0)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)	0,79 (2,6)	1,10 (3,6)	1,40 (4,6)	1,71 (5,6)	2,01 (6,6)	3,54 (11,6)

Tabla 2B. Muestras de la invención (continuación)

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Propiedades de la resina						

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
(primer reactor)						
Índice de flujo, dg/min I2 I	0,59	0,56	0,50	0,62	0,57	0,55
Índice de fusión, dg/min I2	-	-	-	-	-	-
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9250	0,9246	0,9257	0,9235	0,9232	0,9231
MFR	-	-	-	-	-	-
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
Al/Ti	83,7	81,3	81,3	87,9	84,8	70,9
Densidad aparente, kg/m3 (lb/ft3)	283,53 (17,7a)	280,32 (17,5)	278,72 (17,4)	272,31 (17,0)	273,92 (17,1)	248,29 (15,5)
APS mm (pulg)	0,813 (0,032)	0,762 (0,030)	0,737 (0,029)	0,787 (0,031)	0,711 (0,028)	0,965 (0,038)
Productos finos, % en peso menos de malla 120	1,5	1,3	1,5	1,6	2,8	0,7
Análisis GPC						
Convencional						
Mn	73300,0	70700,0	71100,0	66200,0	65500,0	
Mw	323000,0	320000,0	315000,0	306000,0	270000,0	
Mw/Mn	4,41	4,53	4,43	4,62	4,12	
Mz	911000,0	930000,0	849000,0	842000,0	711000,0	
Absoluto						
Mn	83100,0	81300,0	84400,0	76400,0	75800,0	
Mw	367000,0	361000,0	360000,0	350000,0	310000,0	
Mz	1031000,0	1008000,0	1000000,0	1000000,0	854000,0	
Mz/Mw	2,81	2,79	2,78	2,86	2,75	
g'	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	

Tabla 2C. Muestras de la invención (continuación)

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
-------------	------	------	------	------	------	------

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Condiciones del reactor (segundo reactor)						
Temp. °C	95,0	95,0	95,0	94,9	95,0	94,9
Presión, MPa (psi)	2,78 (397,1)	2,78 (397,1)	2,779 (397,0)	2,778 (396,8)	2,78 (397,1)	2,39 (342,1)
C2 presión parcial, MPa, (psi)	0,666 (95,2)	0,658 (94,0)	0,649 (92,7)	0,713 (101,8)	0,599 (85,5)	0,762 (108,8)
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/hr (lb/hr)	14,11 (31,1)	11,97 (26,4)	12,25 (27,0)	17,15 (37,8)	6,53 (14,4)	16,60 (36,6)
Hexeno kg/hr (lb/hr)	0,408 (0,9)	0,408 (0,9)	0,363 (0,8)	0,63 (0,8)	0,227 (0,5)	0,499 (1,1)
Isopentano kg/hr (lb/hr)	0,136 (0,3)	0 (0,0)	0 (0,0)	0 (0,0)	0,318 (0,7)	0,454 (1,0)
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)	9,30 (20,5)	6,99 (15,4)	7,89 (17,4)	9,80 (21,6)	6,49 (14,3)	6,58 (14,5)
Etileno % en moles	23,1	22,8	22,5	24,7	20,7	30,5
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
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	8,12 (17,9)	6,67 (14,7)	7,80 (17,2)	9,66 (21,3)	6,17 (13,6)	11,07 (24,4)
Peso del lecho kg (lbs)	48,72 (107,4)	48,94 (107,9)	48,67 (107,3)	48,81 (107,6)	48,58 (107,1)	45,40 (100,1)
Densidad del lecho fluido kg/m3 (lb/ft3)	6,08 (13,4)	6,12 (13,5)	6,12 (13,5)	5,81 (12,8)	6,08 (13,4)	6,08 (13,4)
Volumen del lecho m3 (ft3)	0,31 (11,0)	0,34 (12,0)	0,34 (12,0)	0,34 (12,0)	0,34 (12,0)	0,37 (13,0)
Tiempo de residencia, hr	2,50	2,79	2,61	2,38	2,84	1,69

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m3 (lb/hr/ft3)	62,47 (3,9)	51,26 (3,2)	54,46 (3,4)	60,87 (3,8)	49,66 (3,1)	73,69 (4,6)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)	0,518 (1,7)	0,488 (1,6)	0,518 (1,7)	0,518 (1,7)	0,488 (1,6)	0,518 (1,7)

Tabla 2D. Muestras de la invención (continuación)

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Propiedades de la resina (mezcla)						
Índice de flujo, dg/min I2 I (G)	8,1	9,0	8,4	8,4	10,1	9,4
Índice de fusión, dg/min I2 (G)	0,16	0,15	0,14	0,18	0,15	0,17
Densidad, g/cm <sup>3</sup> (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	56,0
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, kg/m3 (lb/ft3) (G)	323,6 (20,2)	330,0 (20,6)	322,0 (20,1)	314,0 (19,6)	330,0 (20,6)	288,3 (18,0)
APS mm (pulg) (G)	0,762 (0,030)	0,686 (0,027)	0,686 (0,027)	0,762 (0,030)	0,711 (0,028)	0,889 (0,035)
Productos finos, % en peso menos de malla 120 (G)	2,2	2,9	2,0	2,2	3,5	1,3
% div. por equilibrio energético (G)	58,3	61,9	58,2	53,0	63,9	58,8
% div. calculado (G)	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	2,26	1,88	2,07	1,96	2,34

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
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 IR (P)						
Trans / 1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0,02	0	0,013	0,015	0,0012	0,024
Vinilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0,21	0,25	0,22	0,2	0,22	0,18
Metilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-2238-1999	3	3,4	2,8	3,1	4,1	3,5

G = polímero granular, P = polímero pelletizado con aditivos y pigmentos

[% div. (calculado) = peso de HMW/(suma de peso (HMW + LMW)) x 100]

Tabla 2E. Muestras de la invención (continuación)

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Análisis del aditivo						
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	1600
Porcentaje activo 1-168	69,3	88,6	77,5	66,2	83,9	49,1
RMS-100 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	83172	81192	90984	68549	91009	784000



ES 2 389 876 T3

RMS-800 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	2653	2267	2547	2659	2296	24093
G'/G" @ 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	0,289	0,298	0,309	0,268	0,308	0,324
G'/G" @ 0,1 seg-1 de tasa de cizallamiento	0,418	0,432	0,443	0,387	0,448	0,438
Relación de viscosidad 0,01/100 datos	31,4	35,8	35,7	25,8	39,6	32,5
Resistencia en estado fundido de Rheotens (cN)	10,5	9,1	10,5	9,5	10,5	9,5
Velocidad de Rheotens (mm)	125	125	145	140	125	145
Punto de fusión DSC (grados 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 DSC (grados C) ASTM D-3418-03	117,08	117,03	117,34	117,09	118,91	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 DSC (min) ASTM D-3350-05	69,16	50,81	84,24	-40	85,46	
Temperatura de inducción (grados C) ASTM D-3350-05	244,8	238,9	238,8	243,4	249,5	
C13 RMN % en peso de hexeno ASTM D-5017-91	2,3	2,2	2	2,2	2,5	2,5
Ramas/1000C en estructura ASTM D-5017-91	3,7	3,6	3,3	3,3	3,8	
Fracción Atref HD (%)	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

ES 2 389 876 T3

Porción de SCB temperatura mínima (C)	52	52	58	62	51	60
Distribución SCB Mv	93249	92200	97395	98596	80000	90569
Purga ATREF (%)	10,9	12,1	12,1	8,8	11,9	12,0

Tabla 2F. Muestras de la invención (continuación)

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Purga Mv	59223	52362	57004	39936	44738	74334
ATREF general promedio Mv	89540	87380	92508	93434	75803	88621
ATREF viscosidad Dv caída de temperatura (región de 70-90 °C)	-0,0041	-0,015	-0,019	-0,015	-0,0093	-0,013
Resultados de triple detector						
GPC convencional						
Mn	30920	24880	28400	36700	24310	27380
Mw	201830	198560	198610	194360	199440	128890
Mz	801400	839800	800000	770200	804700	426900
Mw/Mn	6,5	8,0	7,0	5,3	8,2	4,7
GPC absoluto						
Mn	29684	24615	28616	35350	23440	27980
Mw	219050	210860	214870	208740	211090	158820
Mw (abs)/Mn abs	7,4	8,6	7,5	5,9	9,0	5,7
Mz (BB)	815800	830100	813700	775900	854300	570600
Mz (abs)	898400	902100	886800	906300	953400	969800
Mz + 1 (BB)	1467700	1459100	1453200	1407700	1486600	1164800
Mz (abs)/Mw	4,1	4,3	4,1	4,3	4,5	6,1

Tabla 2G. Muestras de la invención (continuación)

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Propiedades de placa						
PENT (2,4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	> 9,300	> 10.000	> 10.000	> 10.000	> 10.000	> 15.000 (en ensayo)
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras	rotura incompleta	178 y rotura	rotura incompleta	rotura incompleta	221 y rotura	196

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
trituras hasta 2 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	ninguna lectura disponible	incompleta	ninguna lectura disponible	ninguna lectura disponible	incompleta	
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 3 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) ASTM F-2231-02	189	109,8	156	169	116	
Módulo flexural (MPa) a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	955,5 (136500)	1059,8 (151400)	1012,2 (144600)	959 (137000)	969,5 (138500)	974,4 (139200)
SD (MPa)	10400	4536	6700	9314	8660	8820
Módulo desecante (MPa) (psi) 2% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	639,1 (91300)	691,6 (98800)	677,6 (96800)	644 (92000)	666,4 (95200)	686,7 (98100)
SD (MPa)	2300	2178	2100	1624	1920	2162
Módulo desecante (MPa) (psi) 1% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	767,2 (109600)	835,8 (119400)	814,8 (116400)	771,4 (110200)	799,4 (114200)	821,8 (117400)
SD (MPa)	3440	2897	3000	2693	2500	3100
Fuerza ténsil (MPa) (psi) ASTM D-638-03	37,29 (5327)	35,49 (5070)	36,96 (5280)	38,96 (5565)	36,18 (5168)	34,44 (4920)
SD	230	475	317	228	204	542
% de elongación ASTM D-638-03	730	730	730	731	693	698
SD (MPa)	13	25	20	12,6	15	35
Resistencia producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	17,22 (2460)	18,13 (2590)	17,99 (2570)	18,15 (2593)	18,9 (2700)	17,76 (2537)
SD	53	-40	58	197	268	38
Fuerza producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	4,1	4	3,8	4,97	5,8	4,85
SD	0,17	0,1	0,1	1,84	2,8	0,28
Propiedades de						

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	I513	I514	I515	I516	I517	I922
reventamiento						
10**5 intersección a 23 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	9,43 (>1347)	9,33 (>1333)	9,51 (>1358)	9,34 (>1334)	9,56 (>1366)	9,37 (1338)
10**5 intersección a 60 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	6,73 (>961*)	6,76 (>966*)	6,74 (>963*)	6,85 (>978*)	6,78 (>969*)	6,88 (983)
Horas en ensayo a 60 °C	> 12000*	> 12000*	> 12000*	> 12000*	> 12000*	> 14084*
Ensayo de validación a 90 °C 4,83 MPa (690 psi) tensión periférica durante > 3800 horas) PPI TR #3 sección F.4.2.1	en progreso	en progreso	en progreso	pasó	en progreso	pasó

Tabla 3A. Muestras comparativas

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Tipo	precursor	precursor	precursor	precursor	0017 reducción
Condiciones del reactor primer reactor					
Temp. °C	80	80	80	80	80
C2 presión parcial MPa (psi)	0,175 (25)	0,168 (24)	0,189 (27)	0,189 (27)	0,238 (34,0)
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/hr (lb/hr)	9,66 (21,3)	10,16 (22,4)	10,43 (23)	11,02 (24,3)	9,39 (20,7)
Hexeno kg/hr (lb/hr)	0,54 (1,2)	0,998 (2,2)	0,91 (2)	1,09 (2,4)	0,59 (1,3)
Hidrógeno mkg/hr (mlb/hr)					2,68 (5,9)
Isopentano kg/hr (lb/hr)	0	0	0,91 (2)	0,91 (2)	0,0

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)					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/hr					2,2
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	11,8 (26)	12,7 (28)	12,7 (28)	13,6 (30)	11,3 (25,0)
Peso del lecho kg (lbs)					28,7 (63,3)
Densidad del lecho fluido kg/m <sup>3</sup> (lb/ft <sup>3</sup> )					341,2 (21,3)
Volumen del lecho m <sup>3</sup> (ft <sup>3</sup> )					0,245 (8,64)
Tiempo de residencia, hr	3,88	3,47	3,66	2,88	2,5
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m <sup>3</sup> (lb/hr/ft <sup>3</sup> )	41,65 (2,6)	46,45 (2,9)	35,24 (2,2)	52,86 (3,3)	46,45 (2,9)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)					0,49 (1,6)

Tabla 3B. Muestras comparativas

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Propiedades de la resina (primer reactor)					
Índice de flujo, dg/min l2 l	0,44	0,45	0,43	0,44	0,63
Índice de fusión, dg/min l2					-
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9238	0,9166	0,9187	0,9162	0,9230
MFR					

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Titanio, ppmw	2,73	2,28	2,21	2,43	1,7
Aluminio, ppmw	76,5	68,3	99,7	90,9	82,7
Al/Ti					85,5
Densidad aparente, kg/m3 (lb/ft3)	301,2 (18,8)	2866,7 (17,9)	289,9 (18,1)	232,3 (17,5)	240,3 (15,0)
APS mm (pulg)	0,6909 (0,0272)	0,8026 (0,0316)	0,787 (0,031)	0,7341 (0,0289)	0,838 (0,033)
Productos finos, % en peso menos de malla 120	2,7	1,9	2,1	2,3	0,5
Análisis GPC					
Convencional					
Mn					66400,0
Mw					262300,0
Mw/Mn					3,95
Mz					714000,0
Absoluto					
Mn					88900,0
Mw					316000,0
Mz					936000,0
Mz/Mw					2,96
g'					1,03
Fracción en peso < 1.000.00					0,957

Tabla 3C. Muestras comparativas

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Condiciones del reactor (segundo reactor)					
Temp. °C	100	100	100	100	9,5
Presión, MPa (psi)	2,78 (397)	2,79 (398)	2,61 (373)	2,75 (393)	2,78 (397,1)
C2 presión parcial, MPa, (psi)	0,55 (79)	0,61 (86,4)	0,58 (82,5)	0,65 (92,3)	0,73 (104,6)

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
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/hr (lb/hr)	9,89 (21,8)	11,16 (24,6)	8,53 (18,8)	12,66 (27,9)	11,75 (25,9)
Hexeno kg/hr (lb/hr)	0,60 (1,3)	0,27 (0,6)	0,18 (0,4)	0,41 (0,9)	0,32 (0,7)
Isopentano kg/hr (lb/hr)					0,23 (0,5)
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)					6,62 (14,6)
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
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	8,85 (19,5)	9,53 (21)	7,53 (16,6)	10,21 (22,5)	7,71 (17,0)
Peso del lecho kg (lbs)	60,06 (132,4)	60,65 (133,7)	53,02 (116,9)	53,30 (117,5)	49,12 (108,3)
Densidad del lecho fluido kg/m3 (lb/ft3)					198,6 (12,4)
Volumen del lecho m3 (ft3)					0,28 (10,0)
Tiempo de residencia, hr	5,99	5,36	4,88	3,86	2,58
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m3 (lb/hr/ft3)	35,24 (2,2)	40,05 (2,5)	30,44 (1,9)	46,45 (2,9)	67,28 (4,2)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)					0,52 (1,7)

Tabla 3D. Muestras comparativas

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
-------------	------	------	------	------	------

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Propiedades de la resina (mezcla)					
Índice de flujo, dg/min I2 I (G)	13,2	14,3	9,5	20,9	9,6
Índice de fusión, dg/min I2 (G)	0,14	0,13	0,09	0,16	0,16
Densidad, g/cm <sup>3</sup> (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
Al/Ti (G)					114,4
Densidad aparente, kg/m3 (lb/ft3) (G)	368,4 (23)	358,8 (22,4)	349,2 (21,8)	345,0 (21,6)	289,9 (18,1)
APS mm (pulg) (G)	0,6883 (0,0271)	0,7696 (0,0303)	0,7874 (0,031)	0,7366 (0,029)	0,762 (0,030)
Productos finos, % en peso menos de malla 120 (G)	3,3	3	2,7	3	1,4
% div. por equilibrio energético (G)	57,2	57,2	62,7	57,2	59,2
% div. calculado (G)	54,0	53,3	57,4	49,0	49,5

[% div. (calculado) = peso de HMW/(suma de peso (HMW + LMW)) x 100]

Tabla 3E. Muestras comparativas

Muestra N.º	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	10,77
MFR (I21/I2) (P) ASTM D-1238-04	195,7	125,8	112,9	117,1	56,5



ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
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 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

Tabla 3F. Muestras comparativas

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Análisis del aditivo					
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
RMS-100 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento					72407
RMS-800 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento					2360
G'/G" @ 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento					0,279
G'/G" @ 0,1 seg-1 de tasa de cizallamiento					0,41
Relación de viscosidad 0,01/100 datos					30,7

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Resistencia en estado fundido de Rheotens (cN)					9,3
Velocidad de Rheotens (mm)					135
Punto de fusión DSC (grados C) ASTM D-3418-03					128,83
Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03					189,4
Punto de cristalización DSC (grados C) ASTM D-3418-03					117,05
Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03					188,2
Tiempo de inducción DSC (min) ASTM D-3350-05					> 90
Temperatura de inducción (grados C) ASTM D-3350-05					247,5

Tabla 3G. Muestra comparativa

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
C13 RMN % en peso de hexeno ASTM D-5017-91					2,4
Ramas/1000C en estructura ASTM D-5017-91					3,9
Fracción Atref HD (%)			59,2	59	76,2
Temperatura mínima (C)			86	86,2	86,1
Porción de SCB			23,8	22	13,3

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Porción de SCB temperatura mínima (C)			52	54	50
Distribución SCB Mv			92376	90910	98920
Purga ATREF (%)			23,3	19	10,5
Purga Mv			140531	109153	76650
ATREF general promedio Mv			103596	94376	96582
ATREF viscosidad Dv caída de temperatura (región de 70-90 °C)			0,0041	0,0011	-0,0023
Resultados de triple detector					
GPC convencional					
Mn					26580
Mw					195000
Mz					829200
Mw/Mn					7,3
GPC absoluto					
Mn					27433
Mw					212800
Mw (abs)/Mn abs					7,8
Mz (BB)					833100
Mz (abs)					921700
Mz + 1 (BB)					1490000
Mz (abs)/Mw					4,3

Tabla 3H. Muestra comparativa

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Propiedades de placa					
PENT (2,4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	> 4463	> 5498 a 2,6	> 4844 a 2,6	> 8909 a 2,6	> 8549

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 2 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	165	222	225	214	rotura incompleta ninguna lectura disponible
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 3 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) ASTM F-2231-02					214
Módulo flexural (MPa) (psi) a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	1036 (148000)	980 (140000)	1057 (151000)	1050 (150000)	956,2 (136600)
SD					7438
Módulo desecante (MPa) (psi) 2% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	704,9 (100700)	676,9 (96700)	700 (100000)	679 (97000)	664,3 (94900)
SD					2515
Módulo desecante (MPa) (psi) 1% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	840 (120000)	805 (115000)	840 (120000)	819 (117000)	788,9 (112700)
SD					3762
Fuerza ténsil (MPa) (psi) ASTM D-638-03	33,18 (4740)	32,76 (4680)	29,50 (4214)	30,35 (4335)	35,50 (5071)
SD					441
% de elongación ASTM D-638-03	720	675	730	710	710
SD					17,4
Resistencia producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	21,10 (3014)	19,94 (2849)	19,21 (2744)	19,03 (2718)	17,65 (2521)
SD					141
Fuerza producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	5,4	6,4	7,4	7,1	5,97
SD					4,4

ES 2 389 876 T3

Tabla 3I. Muestra comparativa

Muestra N.º	C024	C025	C453	C454	C510
Propiedades de reventamiento					
10**5 intersección a 23 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	Ensayo de control fallido a 60 °C
10**5 intersección a 60 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Ensayo de control fallido
Ensayo de validación a 90 °C 4,83 MPa (690 psi) tensión periférica durante > 3800 horas)	NA	NA	NA	NA	NA

NA = no aplicable

Tabla 4A. Muestras comparativas

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Tipo	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción
Condiciones del reactor (primer reactor)						
Temp. °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
C2 presión parcial MPa (psi)	0,22 (30,7)	0,18 (25,8)	0,17 (24,4)	0,167 (23,9)	0,19 (26,9)	0,25 (36,1)
Relación molar H2/C2	0,026	0,050	0,053	0,037	0,062	0,043
Relación molar C6/C2	0,092	0,047	0,076	0,042	0,040	0,025
Etileno kg/hr (lb/hr)	9,93 (21,9)	9,66 (21,3)	10,34 (22,8)	9,84 (21,7)	10,12 (22,3)	9,84 (21,7)
Hexeno kg/hr (lb/hr)	1,69 (1,3)	0,32 (0,7)	1,44 (1,2)	0,27 (0,6)	0,27 (0,6)	0,23 (0,5)
Hidrógeno mkg/hr (mlb/hr)	2,31 (5,1)					
Isopentano kg/hr (lb/hr)	-	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)	2,72 (6,0)					
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/hr	2,2					
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	11,34 (25,0)	11,79 (26,0)	12,20 (26,9)	11,84 (26,1)	11,75 (25,9)	11,79 (26,0)
Peso del lecho kg (lbs)	31,84 (70,2)					
Densidad del lecho fluido kg/m <sup>3</sup> (lb/ft <sup>3</sup> )	36,04 (22,5)					
Volumen del lecho m <sup>3</sup> (ft <sup>3</sup> )	0,27 (9,64)					
Tiempo de residencia, hr	2,8	2,9	2,8	2,9	2,9	2,8
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m <sup>3</sup> (lb/hr/ft <sup>3</sup> )	41,65 (2,6)	28,83 (1,8)	43,25 (2,7)	38,44 (2,4)	38,44 (2,4)	38,44 (2,4)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)	0,792 (2,6)					

Tabla 4B. Muestras comparativas

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propiedades de la resina (primer reactor)						
Índice de flujo, dg/min l <sup>2</sup> l	0,54	0,5	0,61	0,3	0,60	0,27
Índice de fusión, dg/min l <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9212	0,9291	0,9248	0,9284	0,9306	0,9300

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
MFR	-	-	-	-	-	-
Titanio, ppmw	1,9	3,8	3,3	4,5	3,8	4,2
Aluminio, ppmw	89,0	110,0	80,7	113,4	113,4	97,8
Al/Ti	85,2	51,6	44,5	45,2	53,9	41,3
Densidad aparente, kg/m3 (lb/ft3)	272,3 (17,0)	326,8 (20,4)	333,2 (20,8)	342,8 (21,4)	355,6 (22,2)	397,3 (24,8)
APS mm (pulg)	0,838 (0,033)	0,711 (0,028)	0,686 (0,027)	0,711 (0,028)	0,686 (0,027)	0,635 (0,025)
Productos finos, % en peso menos de malla 120	1,1	1,1	1,4	1,1	1,3	0,9
Análisis GPC						
Convencional						
Mn	65900,0					
Mw	259000,0					
Mw/Mn	3,93					
Mz	659000,0					
Absoluto						
Mn	77600,0					
Mw	293000,0					
Mz	771000,0					
Mz/Mw	2,63					
g'	1,03					
Fracción en peso < 1.000.000	0,962					

Tabla 4C. Muestras comparativas

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Condiciones del reactor (segundo reactor)						
Temp. °C	95,0	94,9	94,9	95,3	99,9	94,9
Presión, MPa (psi)	2,78 (397,3)	2,75 (392,6)	2,75 (392,6)	2,748 (392,5)	2,75 (392,8)	2,751 (393,0)

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
C2 presión parcial, MPa, (psi)	0,720 (102,9)	0,441 (63,0)	0,482 (68,8)	0,459 (65,5)	0,431 (61,6)	0,538 (76,9)
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
Etileno kg/hr (lb/hr)	13,74 (30,3)	7,48 (16,4)	9,44 (20,8)	9,03 (19,9)	8,26 (19,9)	9,66 (21,3)
Hexeno kg/hr (lb/hr)	0,23 (0,5)	0,54 (1,2)	0,36 (0,8)	0,68 (1,5)	0,68 (1,5)	0,73 (1,6)
Isopentano kg/hr (lb/hr)	-					
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)	10,02 (22,1)					
Etileno % en moles	24,9					
Hexeno % en moles	0,6					
Hidrógeno % en moles	15,1					
Isopentano % en moles	1,0					
Nitrógeno % en moles	57,4					
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	7,53 (16,6)	7,08 (15,6)	7,67 (16,9)	8,16 (18,0)	7,12 (15,7)	8,62 (19,0)
Peso del lecho kg (lbs)	48,67 (107,3)	41,32 (91,1)	40,42 (89,1)	41,28 (91,0)	40,96 (90,3)	40,55 (89,4)
Densidad del lecho fluido kg/m3 (lb/ft3)	216,3 (13,5)					
Volumen del lecho m3 (ft3)	0,31 (11,0)					
Tiempo de residencia, hr	2,58	2,2	2,0	2,1	2,2	2,0
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m3 (lb/hr/ft3)	60,9 (3,8)	43,3 (2,7)	62,5 (3,9)	59,3 (3,7)	56,06 (3,7)	60,9 (3,8)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)	0,49 (1,6)					

Tabla 4D. Muestras comparativas

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
-------------	------	------	------	------	------	------



ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propiedades de la resina (mezcla)						
Índice de flujo, dg/min I2 I (G)	9,9	8,9	10,0	8,1	9,8	8,0
Índice de fusión, dg/min I2 (G)	0,15	0,12	0,14	0,09	0,13	0,10
Densidad, g/cm <sup>3</sup> (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, kg/m3 (lb/ft3) (G)	320,4 (20,0)	378,0 (23,6)	379,6 (23,7)	387,7 (24,2)	389,3 (24,3)	435,7 (27,2)
APS mm (pulg) (G)	0,787 (0,031)	0,686 (0,027)	0,660 (0,026)	0,0 (0,0)	0,660 (0,026)	0,686 (0,027)
Productos finos, % en peso menos de malla 120 (G)	2,3	3,0	2,8	2,6	1,9	1,0
% div. por equilibrio energético (G)	60,1	62,5	61,4	59,2	62,2	57,7
% div. calculado (G)	49,8	57,3	57,7	53,7	60,6	52,9

[% div. (calculado) = peso de HMW/(suma de peso (HMW + LMW)) x 100]

Tabla 4E. Muestras comparativas

Muestra N.º	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
MI5 – g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,59	0,47	0,53	0,34	0,47	0,38
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
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

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Densidad (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0,9451	0,9413	0,9408	0,9407	0,9412	0,9419
Estructura IR (P)						
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
Metilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-2238-1999	4,1	3,2	3,17	3,99	4,2	3,72
Análisis del aditivo						
Irganox 1010 ppm	1458	1392	1278	1645	1246	1359
Irgafos 168 ppm total	1573	1365	1310	1662	1216	1393
Irgafos 168 ppm activo	1276	1153	1129	1472	1019	1215
Irgafos 168 ppm inactivo	297	212	181	190	197	178
Porcentaje activo 1-168	81,1	0,84	0,86	0,89	0,84	0,87

ES 2 389 876 T3

Tabla 4F. Muestras comparativas

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
RMS-100 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	90795	1,10E + 5	9,80E + 04	1,60E + 05	1,10E + 05	1,30E + 05
RMS-800 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	2370	2460	2460	2550	2410	2560
G'/G" @ 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	0,305	0,33	0,29	0,37	0,32	0,33
G'/G" @ 0,1 seg-1 de tasa de cizallamiento	0,451	0,47	0,43	0,54	0,46	0,48
Relación de viscosidad 0,01/100 datos	38,3	44,7	39,8	62,7	45,6	50,8
Resistencia en estado fundido de Rheotens (cN)	10,5					
Velocidad de Rheotens (mm)	145					
Punto de fusión DSC (grados 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
Punto de cristalización DSC (grados C) ASTM D-3418-03	117,04	116,09	116,03 y 76,38	115,65	115,56	116,11
Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03	188,4	176,1	178,9	178,7	176,7	177,6
Tiempo de inducción DSC (min) ASTM D-3350-05	60,07	32,29	40,73	54,74	34,53	55,94
Temperatura de inducción (grados C) ASTM D-3350-05	237,9	235,25	242,28	244,83	237,65	244,61

Tabla 4G. Muestras comparativas

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
-------------	------	------	------	------	------	------

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
C13 RMN % en peso de hexeno ASTM D-5017-91	2,5	2,8	3	2,9	3,1	3
Ramas/1000C en estructura ASTM D-5017-91	4,2					
Fracción Atref HD (%)	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
Porción de SCB temperatura mínima (C)	50	50	55	37	45	45
Distribución SCB Mv	78786					
Purga ATREF (%)	11,9	15	13,4	13,8	14,3	11,6
Purga Mv	52026	110086	106484	116470	102464	92141
ATREF general promedio Mv	75602	117608	106552	125155	116623	115821
ATREF viscosidad Dv caída de temperatura (región de 70-90 °C)	0,0024	0,021	0,0028	0,019	0,069	0,069
Resultados de triple detector						
GPC convencional						
Mn	27620	15950	20120	16670	11740	13120
Mw	199810	196180	201500	209430	198450	207000
Mz	816600	835700	876700	878600	869700	886800
Mw/Mn	7,2	12,3	10,0	12,6	16,9	15,8
GPC absoluto						
Mn	26385	18821	23840	20437	14325	15633
Mw	210230	226160	227130	243880	244730	219720
Mw (abs)/Mn abs	8,0	12,0	9,5	11,9	17,1	14,1
Mz (BB)	861700	914200	912500	991700	926800	945000
Mz (abs)	924800	1075400	1070100	1134800	1172500	987500

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Mz + 1 (BB)	1539000	1764000	1808700	1850200	1725700	1799900
Mz (abs)/Mw	4,4	4,76	4,71	4,65	4,79	4,49
Mw (abs)/Mw (GPC)		1,15	1,13	1,16	1,23	1,06

Tabla 4H. Muestras comparativas

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propiedades de placa						
PENT (2,4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	> 8279	> 19442 (discon- tinuado)	> 19685 (discon- tinuado)	> 19594 (discon- tinuado)	7923	2095
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 2 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	rotura incompleta ninguna lectura disponible	134	155	118	57	121
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 3 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) ASTM F-2231-02	176					
Módulo flexural (MPa) a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	950,6 (135800)	959 (137000)	945 (135000)	917 (131000)	966 (138000)	952 (136000)
SD	5944					
Módulo desecante (MPa) (psi) 2% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	673,4 (96200)	681,8 (97400)	700 (100000)	647,5 (92500)	683,2 (97600)	682,5 (97500)
SD	2550					
Módulo desecante (MPa) (psi) 1% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	799,4 (114200)	819 (117000)	833 (119000)	777 (111000)	19 (117000)	826 (118000)
SD	3670					
Fuerza ténsil (MPa) (psi) ASTM D-638-03	35,62 (5088)	37,24 (5320)	37,59 (5370)	36,75 (5250)	36,33 (5190)	35,42 (5060)
SD	412					

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
% de elongación ASTM D-638-03	710	880	780	870	961	960
SD	14					
Resistencia producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	17,38 (2483)	20,3 (2900)	19,53 (2790)	19,25 (2750)	20,58 (2940)	21,21 (3030)
SD	77					
Fuerza producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	3,974	7,7	6,5	7,4	7,5	6,1
SD	0,09					

Tabla 4I. Muestras comparativas

Muestra N.º	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propiedades de reventamiento						
10**5 intersección a 23 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Ensayo de control fallido a 60 C	NA	NA	NA	NA	NA
10**5 intersección a 60 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Ensayo de control fallido	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo
Ensayo de validación a 90 °C 4,83 MPa (690 psi) tensión periférica durante > 3800 horas) PPI TR #3 sección F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA	NA

NA = no aplicable

Tabla 5A. Muestras comparativas

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Tipo	0017 reducción	0017 reducción	Precursor	Precursor	Precursor
Temp. °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
C2 presión parcial MPa (psi)	0,223 (31,9)	0,204 (29,1)	0,196 (28)	0,224 (32,0)	0,234 (33,4)

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Relación molar H2/C2	0,061	0,043	0,02930	0,037	0,037
Relación molar C6/C2	0,038	0,067	0,0617	0,084	0,084
Etileno kg/hr (lb/hr)	9,84 (21,7)	10,30 (22,7)		12,11 (26,7)	12,29 (27,1)
Hexeno kg/hr (lb/hr)	0,27 (0,6)	0,54 (1,2)		0,59 (1,3)	0,59 (1,3)
Hidrógeno mkg/hr (mlb/hr)				1,13 (2,5)	1,0 (2,2)
Isopentano kg/hr (lb/hr)	1,36 (3,0)	1,36 (3,0)		-	-
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)				2,0 (4,4)	1,91 (4,2)
Etileno % en moles				10,2	10,6
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/hr			2,7	4,4	13,4
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	11,79 (26,0)	12,38 (27,3)	10,89 (24,0)	15,79 (34,8)	15,92 (35,1)
Peso del lecho kg (lbs)			44,63 (98,4)	30,98 (68,3)	31,07 (68,5)
Densidad del lecho fluido kg/m3 (lb/ft3)			192,2 (12,0)	211,4 (13,2)	205,0 (12,8)
Volumen del lecho m3 (ft3)			0,23 (8,2)	0,25 (8,64)	0,30 (10,64)
Tiempo de residencia, hr	2,8	2,7	4,10	2,0	1,9
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m3 (lb/hr/ft3)	38,4 (2,4)	44,9 (2,8)	46,5 (2,9)	64,1 (4,0)	52,9 (3,3)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)				0,49 (1,6)	3,23 (10,6)

ES 2 389 876 T3

Tabla 5B. Muestras comparativas

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Propiedades de la resina (primer reactor)					
Índice de flujo, dg/min l2 l	0,57	0,50	0,4	0,65	0,66
Índice de fusión, dg/min l2	-	-	-	-	-
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	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
Al/Ti	40,4	45,5	62,4	53,9	56,4
Densidad aparente, kg/m3 (lb/ft3)	373,2 (23,3)	344,4 (21,5)	283,5 (17,7)	254,7 (15,9)	254,7 (15,9)
APS mm (pulg)	0,660 (0,026)	0,635 (0,025)	0,876 (0,0345)	0,914 (0,036)	0,940 (0,037)
Productos finos, % en peso menos de malla 120	1,2	1,1	1,9	1,6	1,3

Tabla 5C. Muestras comparativas

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Condiciones del reactor (segundo reactor)					
Temp. °C	94,9	94,9	99,9	94,9	94,9
Presión, MPa (psi)	2,75 (392,6)	2,75 (392,6)	2,66 (380)	2,72 (388,0)	2,71 (386,8)
C2 presión parcial, MPa, (psi)	0,45 (64,8)	0,49 (70,4)	0,53 (75,3)	0,59 (84,8)	0,64 (91,0)
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/hr (lb/hr)	8,15 (17,8)	9,06 (19,8)		11,53 (25,2)	13,87 (30,3)



ES 2 389 876 T3

Hexeno kg/hr (lb/hr)	0,59 (1,3)	0,32 (0,7)		0,37 (0,8)	0,41 (0,9)
Isopentano kg/hr (lb/hr)				0,28 (0,6)	0 (0,0)
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)				6,22 (13,6)	7,64 (16,7)
Etileno % en moles				21,0	22,6
Hexeno % en moles				0,7	0,8
Hidrógeno % en moles				27,3	19,2
Isopentano % en moles				0,3	0,2
Nitrógeno % en moles				49,3	55,8
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	7,37 (16,1)	8,01 (17,5)	8,92 (19,5)	7,37 (16,1)	8,57 (18,6)
Peso del lecho kg (lbs)	41,23 (90,1)	40,95 (89,5)	69,69 (152,3)	44,8 (97,9)	44,84 (98,0)
Densidad del lecho fluido kg/m3 (lb/ft3)			179,4 (11,2)	225,9 (14,1)	219,5 (13,7)
Volumen del lecho m3 (ft3)			0,39 (13,6)	0,28 (10,0)	0,34 (12,0)
Tiempo de residencia, hr	2,1	2,0	3,5	1,92	1,82
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m3 (lb/hr/ft3)	56,1 (3,5)	64,1 (4,0)	22,4 (1,4)	81,7 (5,1)	72,1 (4,5)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)				0,55 (1,8)	0,52 (1,7)

Tabla 5D. Muestras comparativas

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Propiedades de la resina (mezcla)					
Índice de flujo, dg/min l2 l (G)	9,0	8,5	8,9	9,9	9,7

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Índice de fusión, dg/min I2 (G)	0,15	0,1	0,38 (MI5)	0,13	0,14
Densidad, g/cm <sup>3</sup> (G)	0,9400	0,9403	0,9407	0,9399	0,9396
MFR (MI21/MI2) (G)	61,1	69,4	23,4 (MI12/MI5)	73,9	67,6
Titanio, ppmw (G)	2,4	2,5	1,88	1,3	1,1
Aluminio, ppmw (G)	57,9	56,0	74,9	58,1	46,5
Al/Ti (G)	43,2	39,9	71,2	80,5	75,5
Densidad aparente, kg/m3 (lb/ft3) (G)	421,3 (26,3)	394,1 (24,6)	326,8 (20,4)	314,0 (19,6)	299,6 (18,7)
APS mm (pulg) (G)	0,660 (0,026)	0,635 (0,025)	0,7671 (0,0302)	0,838 (0,033)	0,864 (0,034)
Productos finos, % en peso menos de malla 120 (G)	2,0	1,7	3,7	2,3	1,9
% div. por equilibrio energético (G)	61,7	60,9		68,4	65,4
% div. calculado (G)	58,5	57,8	57,7	58,6	55,4

[% div. (calculado) = peso de HMW/(suma de peso (HMW + LMW)) x 100]

Tabla 5E. Muestras comparativas

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
MI2 – g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,14	0,13	0,0977	0,13	0,16
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
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
Densidad (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0,9403	0,9403	0,9425	0,9456	0,9446

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Estructura IR (P)					
Trans / 1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0	0	0,023	0,001	0,005
Vinilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0,135	0,126	0,219	0,17	0,2
Metilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-2238-1999	3,61	3,12	3,89	4,4	4
Análisis del aditivo					
Irganox 1010 ppm	1324	1233	1824	1421	1462
Irgafos 168 ppm total	1316	1365	2199	953	968
Irgafos 168 ppm activo	1080	1119	1994	533	654
Irgafos 168 ppm inactivo	236	246	205	1486	1622
Porcentaje activo 1-168	0,82	0,82	90,68	64,1	59,7

Tabla 5F. Muestras comparativas

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
RMS-100 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	9,00E + 05	1,10E + 06		1070000	866000
RMS-800 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	25200	26100		24252	24463
G'/G" @ 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	0,29	0,32		0,337	0,284
G'/G" @ 0,1 seg-1 de tasa de cizallamiento	0,42	0,45		0,467	0,421
Relación de viscosidad 0,01/100 datos	35,7	42,1		44,1	35,4
Resistencia en estado fundido de Rheotens (cN)			13	11	10
Velocidad de Rheotens (mm)				145	149
Punto de fusión DSC (grados C) ASTM D-3418-03	128,85	129,6	127,47	128,26	128,37
Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	180,2	173,6	190,8	184,7	180,6
Punto de cristalización DSC (grados 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
Tiempo de inducción DSC (min) ASTM D-3350-05	43,62	39,9			
Temperatura de inducción (grados C) ASTM D-3350-05	237,86	245,58			
C13 RMN % en peso	3,1	2,8	2,4	3,1	2,7

## ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
de hexeno ASTM D-5017-91					

Tabla 5G. Muestras comparativas

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Fracción Atref HD (%)	74,7	77	73	69,2	68,3
Temperatura mínima (C)	86,1	86,3	86,1	87,1	86,1
Porción de SCB	14,6	12,3	14,6	17	14
Porción de SCB temperatura mínima (C)	50	56	56	55	60
Distribución SCB Mv	92496	91775	112183	109150	119540
Purga ATREF (%)	10,7	10,7	12,4	13,8	17,7
Purga Mv	73084	86842	97678	84706	112700
ATREF general promedio Mv	90419	91247	110384	105777	118329
ATREF viscosidad Dv caída de temperatura (región de 70-90 °C)	0,054	0,018	0,041	-0,0032	0,021
Resultados de triple detector					
GPC convencional					
Mn	16690	19640	10890	17770	21120
Mw	194430	200670		161720	162700
Mz	808700	880800		707900	680800
Mw/Mn	11,6	10,2		9,1	7,7
GPC absoluto					
Mn	20881	23343		17309	19200
Mw	215820	209010	241400	157960	168500
Mw (abs)/Mn abs	10,3	9,0	22,2	9,1	8,8
Mz (BB)	845200,0	805000,0	129000,0	590100	645500
Mz (abs)	965500	896400		620400	732400
Mz + 1 (BB)	1647200,0	1536400,0	2504000,0	1114200	1196200
Mz (abs)/Mw	4,47	4,29	5,3	3,9	4,3

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Mw (abs)/Mw (GPC)	1,11	1,04			

Tabla 5H. Muestras comparativas

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Propiedades de placa					
PENT (2,4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	18047	> 19320 (discontinuo)	1687	12880 (discontinuo)	> 13.181 (en ensayo)
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 2 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	127	175	176,1	194,5	175,7
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 3 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) ASTM F-2231-02					
Módulo flexural (MPa) a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	938 (134000)	945 (135000)	1010,8 (144400)	1057 (151000)	1041,4 (148770)
SD				8666	5640
Módulo desecante (MPa) (psi) 2% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	665 (95000)	700 (100000)		714 (102000)	700,5 (100075)
SD				920	1675
Módulo desecante (MPa) (psi) 1% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	798 (114000)	840 (120000)		856,1 (122300)	840 (120000)
SD				1473	281
Fuerza ténsil (MPa) (psi) ASTM D-638-03	37,24 (5320)	38,29 (5470)	33,35 (4764)	35,52 (5074)	38,88 (5554)
SD				444	300
% de elongación ASTM D-638-03	880	730	752	740	630

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
SD				55	118
Resistencia producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	17,88 (2440)	20,02 (2860)	18,9 (2700)	17,14 (2448)	18,00 (2572)
SD				65	163
Fuerza producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	15,7?	11?	5,9	4	5,6
SD				0,25	3,6

Tabla 5I. Muestras comparativas

Muestra N.º	C591	C592	C636	C916	C918
Propiedades de reventamiento					
10**5 intersección a 23 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	9,30 (1328)
10**5 intersección a 60 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Fallo	Fallo	~ 940	Fallo	6,66 (952)
Horas en ensayo a 60 °C					7388
Ensayo de validación a 90 °C 4,83 MPa (690 psi) tensión periférica durante > 3800 horas PPI TR #3 sección F.4.2.1	NA	NA		NA	

NA = no aplicable

Tabla 6A. Muestras comparativas

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Tipo	Precursor	Precursor	Precursor	Precursor	0017 reducción
Condiciones de reacción primer reactor					
Temp. °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
C2 presión parcial MPa (psi)	0,22 (30,8)	0,26 (36,8)	0,23 (33,5)	0,19 (26,5)	0,27 (38,8)
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/hr (lb/hr)	12,47 (27,5)	12,16 (26,8)	12,47 (27,5)	12,20 (26,9)	12,25 (27,0)
Hexeno kg/hr (lb/hr)	0,82 (1,8)	0,95 (2,1)	0,82 (1,8)	0,68 (1,5)	0,86 (1,9)
Hidrógeno mkg/hr (mlb/hr)	1,22 (2,7)	3,22 (7,1)	2,45 (5,4)	2,36 (5,2)	2,45 (5,4)
Isopentano kg/hr (lb/hr)	-	-	-	-	-
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)	2,09 (4,6)	1,95 (4,3)	2,0 (4,4)	1,86 (4,1)	1,72 (3,8)
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/hr	14,4	14,4	14,4	14,4	15,4
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	15,74 (34,7)	15,79 (34,8)	15,79 (34,8)	15,88 (35,0)	15,92 (35,1)
Peso del lecho kg (lbs)	31,16 (68,7)	31,07 (68,5)	31,07 (68,5)	31,07 (68,5)	30,98 (68,3)
Densidad del lecho fluido kg/m3 (lb/ft3)	197,0 (12,3)	197,0 (12,3)	197,0 (12,3)	203,4 (12,7)	187,4 (11,7)
Volumen del lecho m3 (ft3)	0,33 (11,64)	0,33 (11,64)	0,33 (11,64)	0,33 (11,64)	0,33 (12,64)
Tiempo de residencia, hr	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m3 (lb/hr/ft3)	48,06 (3,0)	48,06 (3,0)	48,06 (3,0)	48,06 (3,0)	44,85 (2,8)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)	3,54 (11,6)	3,54 (11,6)	3,54 (11,6)	3,54 (11,6)	3,84 (12,6)



ES 2 389 876 T3

Tabla 6B. Muestras comparativas

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Propiedades de la resina (primer reactor)					
Índice de flujo, dg/min I2 I	0,26	0,87	0,66	0,56	0,71
Índice de fusión, dg/min I2	-	-	-	-	-
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,9179	0,9183	0,9194	0,9206	0,9205
MFR	-	-	-	-	-
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, kg/m3 (lb/ft3)	257,9 (16,1)	253,1 (15,8)	245,1 (15,3)	262,7 (16,4)	246,7 (15,4)
APS mm (pulg)	1,041 (0,041)	1,041 (0,041)	0,991 (0,039)	0,965 (0,038)	1,041 (0,041)
Productos finos, % en peso menos de malla 120	1,5	1,0	1,2	0,9	0,4

Tabla 6C. Muestras comparativas

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Condiciones del reactor (segundo reactor)					
Temp. °C	94,9	94,9	95,0	94,9	95,0
Presión, MPa (psi)	2,71 (387,7)	2,706 (386,6)	2,707 (386,7)	2,40 (342,6)	2,40 (342,7)
C2 presión parcial, MPa, (psi)	0,87 (123,6)	0,70 (100,1)	0,79 (113,4)	0,49 (70,1)	0,89 (127,1)
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/hr (lb/hr)	17,15 (37,8)	15,2 (33,5)	17,10 (37,7)	12,47 (27,5)	16,65 (36,7)

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Hexeno kg/hr (lb/hr)	0,23 (0,5)	0,18 (0,4)	0,18 (0,4)	0,14 (0,3)	0,18 (0,4)
Isopentano kg/hr (lb/hr)	0,45 (1,0)	0,45 (1,0)	0,45 (1,0)	0,45 (1,0)	0,91 (2,0)
Nitrógeno kg/hr (lb/hr)	612 (13,5)	7,98 (17,6)	7,89 (17,4)	9,62 (21,2)	5,99 (13,1)
Etileno % en moles	30,7	24,9	28,2	19,6	35,6
Hexeno % en moles	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4
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
Tasa de producción E.B. kg/hr (lb/hr)	10,39 (22,9)	9,39 (20,7)	11,39 (25,1)	7,53 (16,6)	10,93 (24,1)
Peso del lecho kg (lbs)	44,72 (98,6)	44,72 (98,6)	45,18 (99,6)	44,45 (98,0)	44,63 (98,4)
Densidad del lecho fluido kg/m3 (lb/ft3)	221,06 (13,8)	302,44 (12,7)	208,24 (13,0)	233,87 (14,6)	224,26 (14,0)
Volumen del lecho m3 (ft3)	0,37 (13,0)	0,37 (13,0)	0,37 (13,0)	0,37 (13,0)	0,40 (14,0)
Tiempo de residencia, hr	1,71	1,78	1,66	1,90	1,66
Rendimiento temporoespacial kg/hr/m3 (lb/hr/ft3)	70,48 (4,4)	68,88 (4,3)	73,69 (4,6)	64,07 (4,0)	67,28 (4,2)
Velocidad superficial del gas m/seg (ft/seg)	0,52 (1,7)	0,52 (1,7)	0,52 (1,7)	0,49 (1,6)	0,49 (1,6)

Tabla 6D. Muestras comparativas

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Propiedades de la resina (mezcla)					
Índice de flujo, dg/min l2 l (G)	8,6	8,6	9,2	7,5	9,0

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Índice de fusión, dg/min I2 (G)	0,09	0,17	0,17	0,11	0,17
Densidad, g/cm <sup>3</sup> (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, kg/m <sup>3</sup> (lb/ft <sup>3</sup> ) (G)	299,6 (18,7)	286,7 (17,9)	286,7 (17,9)	312,4 (19,5)	302,8 (18,9)
APS mm (pulg) (G)	0,914 (0,036)	0,965 (0,038)	0,965 (0,038)	0,838 (0,033)	0,991 (0,039)
Productos finos, % en peso menos de malla 120 (G)	1,8	1,2	1,5	1,8	0,6
% div. por equilibrio energético (G)	60,3	62,6	58,1	67,8	59,3
% div. calculado (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

[% div. (calculado) = peso de HMW/(suma de peso (HMW + LMW)) x 100]

Tabla 6E. Muestras comparativas

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Densidad (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0,9457	0,9424	0,9455	0,9451	0,9447
Estructura IR (P)					

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Trans / 1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0,034	0,062	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 del aditivo					
Irganox 1010 ppm	1500	1494	1486	1452	1642
Irgafos 168 ppm total	918	760	733	823	836
Irgafos 168 ppm activo	694	907	923	826	1049
Irgafos 168 ppm inactivo	1612	1667	1656	1649	1885
Porcentaje activo 1-168	56,9	45,6	44,3	49,9	44,4
RMS-100 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	150000	74500	75400	132000	92700
RMS-800 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	2379	2616	2467	2649	2545
G'/G" @ 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	0,327	0,295	0,308	0,397	0,384
G'/G" @ 0,1 seg-1 de tasa de cizallamiento	0,563	0,404	0,422	0,511	0,48
Relación de viscosidad 0,01/100 datos	63,1	28,5	30,6	49,8	36,4
Resistencia en estado fundido de Rheotens (cN)	12,5	9,5	9,5	12,5	10
Velocidad de Rheotens (mm)	130	150	160	130	125

Tabla 6F. Muestras comparativas

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Punto de fusión DSC (grados 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 DSC (grados 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 DSC (min) ASTM D-3350-05					
Temperatura de inducción (grados C) ASTM D-3350-05					
C13 RMN % en peso de hexeno ASTM D-5017-91	2,8	3,6	2,8	3	
Ramas / 1000C en la estructura ASTM D-5017-91					
Fracción Atref HD (%)	72,2	67,6	74,5	72,1	72,3
Temperatura mínima (C)	87	87,4	86,6	86	86
Porción de SCB	13,9	17,6	12,8	15,2	13,2
Porción de SCB temperatura mínima (C)	55	35	55	48	55
Distribución SCB Mv	118808	117914	104429	100613	76229
Purga ATREF (%)	13,9	14,8	12,7	12,7	14,5
Purga Mv	99009	104622	85525	79988	63014
ATREF general promedio Mv	116056	115947	102028	97994	74313
ATREF viscosidad Dv caída de temperatura (región de 70-90 °C)	-0,0027	0,0063	0,00031	-0,00078	-0,0011

Tabla 6G. Muestras comparativas

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Resultados de triple detector					
GPC convencional					
Mn	21660	29250	28640	22120	31000
Mw	196560	133280	170000	200480	186380
Mz	885000	453400	679700	827900	776200
Mw/Mn	9,1	4,6	5,9	9,1	6,0
GPC absoluto					
Mn	20500	29900	29900	21640	30733
Mw	199290	163170	191960	200750	194260
Mw (abs)/Mn abs	9,7	5,5	6,4	9,3	6,3
Mz (BB)	829000	558100	704000	790200	759200
Mz (abs)	811200	927600	867100	785600	865000
Mz + 1 (BB)	1540300	1108400	1356800	1467100	1440300
Mz (abs)/Mw	4,1	5,7	4,5	3,9	4,5

Tabla 5H. Muestras comparativas

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Propiedades de placa					
PENT (2,4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	> 13513 (en ensayo)	> 13478 (en ensayo)	> 13274 (en ensayo)	12768 (discontinuable)	12314 (discontinuable)
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 2 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	204,9	193,4	206	193,4	204,9
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 3 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> ) ASTM F-2231-02					
Módulo flexural (MPa) a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	1076,6 (153800)	988,8 (141250)	1057 (15100)	1008 (144000)	975,1 (139300)

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
SD	3650	2920	8520	6580	8540
Módulo desecante (MPa) (psi) 2% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	711,20 (101600)	652,05 (93150)	711,9 (101700)	686 (98000)	667,8 (95400)
SD	1718	1400	1907	2626	2685
Módulo desecante (MPa) (psi) 1% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min) ASTM D-790-03	855,4 (122200)	786,1 (112300)	854 (122000)	822,5 (177500)	800,1 (114300)
SD	2093	1310	2660	3978	4062
Fuerza ténsil (MPa) (psi) ASTM D-638-03	37,63 (5376)	37,17 (5310)	35,28 (5040)	34,86 (4980)	35,56 (5080)
SD	134	150	412	140	395
% de elongación ASTM D-638-03	620	682	725	590	695
SD	54	37	35	80	50
Resistencia producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	18,40 (2628)	16,31 (2330)	17,68 (2525)	17,07 (2438)	17,81 (2544)
SD	115	48	59	27	52
Fuerza producida (MPa) (psi) ASTM D-638-03	6,4	4,6	4,56	4,7	4,72
SD	5,3	0,09	0,23	0,17	0,38

Tabla 6I. Muestras comparativas

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
Propiedades de reventamiento					
10**5 intersección a 23 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	NA
10**5 intersección a 60 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	C919	C920	C921	C923	C924
ASTM D-2837-04					
Horas en ensayo a 60 °C	NA	NA	NA	NA	NA
Ensayo de validación a 90 °C 4,83 MPa (690 psi) tensión periférica durante > 3800 horas PPI TR #3 sección F.4.2.1					

NA = no aplicable

Tabla 7A. Muestras competitivas

Muestra N.º	COM049	COM769
Tipo	Solvay – Fortiflex	Chevron Philips
Información	K-38-20-160	TR-418Q
MI2 – g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,22	0,14
MI5 – g/10 min (P) ASTM D-1238-04	1,05	0,76
MI10 – g/10 min (P) ASTM D-1238-04	3,85	3,26
MI21 – g/10 min (P) ASTM D-1238-04	19,9	15,4
MFR (I21/I2) (P)	90,5	110
MFR (I21/I5) (P)	19,0	20,3
MFR (I10/I2) (P)	17,5	23,3
Densidad (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0,9422	0,9398
Análisis del aditivo		
Irganox 1010 ppm		1312
Irgafos 168 ppm total		700
Irgafos 168 ppm activo		660
Irgafos 168 ppm inactivo		40
Porcentaje activo 1-168		0,94



ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	COM049	COM769
RMS-100 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento	91500	116000
RMS-800 viscosidad MPa a 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento		1870
G'/G'' @ 0,01 seg-1 de tasa de cizallamiento		0,63
G'/G'' @ 0,1 seg-1 de tasa de cizallamiento		0,68
Relación de viscosidad 0,01/100 datos		62
Resistencia en estado fundido de Rheotens (cN)	13	

Tabla 7B. Muestras competitivas (continuación)

Muestra N.º	COM049	COM769
Punto de fusión DSC (grados C) ASTM D-3418-03	126,63	
Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	181,5	
Punto de cristalización DSC (grados C) ASTM D-3418-03	114,57	
Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03	164,6	
Tiempo de inducción DSC (min) ASTM D-3350-05		
Temperatura de inducción (grados C) ASTM D-3350-05		
C13 RMN % en peso de hexeno ASTM D-5017-91	3,2	3,7
Ramas / 1000C en la estructura ASTM D-5017-91		
Fracción Atref HD (%)	70,5	68,8
Temperatura mínima (C)	86	87

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	COM049	COM769
Porción de SCB	22,1	19
Porción de SCB temperatura mínima (C)	55	62
Distribución SCB Mv	98970	130026
Purga ATREF (%)	7,4	12,2
Purga Mv	71715	93577
ATREF general promedio Mv	96953	125579
ATREF viscosidad Dv caída de temperatura (región de 70-90 °C)	0,04	0,018
Resultados de triple detector		
GPC convencional		
Mn	14900	10800
Mw		200000
Mz		1555000
Mw/Mn		18,5
GPC absoluto		
Mn		11000
Mw	145800	200500
Mw (abs)/Mn abs	9,79	18,6
Mz (BB)	713400	1533000
Mz (abs)	1480000	1482000
Mz + 1 (BB)		3610000,0
Mz (abs)/Mw	4,89	7,4
Mw (abs)/Mw (GPC)		1,0

Tabla 5H. Muestras comparativas

Muestra N.º	COM049	COM769
Propiedades de placa		
PENT (2,4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	2890	8625

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	COM049	COM769
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 2 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> )  modificado (2 mm)  ASTM F-2231-02	120	53
RCP Gc a 23 C de placa PENT muestras trituradas hasta 3 mm de espesor (KJ/m <sup>2</sup> )  ASTM F-2231-02		
Módulo flexural (MPa) a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min)  ASTM D-790-03	914,9  (130700)	882  (126000)
SD		
Módulo desecante (MPa) (psi) 2% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min)  ASTM D-790-03		625,8  (89400)
SD		
Módulo desecante (MPa) (psi) 1% a 1,27 cm/min (0,5 pulg/min)  ASTM D-790-03		735  (105000)
SD		
Fuerza ténsil (MPa) (psi)  ASTM D-638-03	30,03  (4290)	30,98  (4425)
SD		
% de elongación  ASTM D-638-03	822	780
SD		
Resistencia producida (MPa) (psi)  ASTM D-638-03	18,43  (2633)	19,04  (2720)
SD		
Fuerza producida (MPa) (psi)  ASTM D-638-03	7,1	
SD		
Propiedades de reventamiento		
10*5 intersección a 23 °C (MPa) (psi)  ASTM D-1598-02  ASTM D-2837-04	8,82  (> 1260)	8,82  (> 1260)

## ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	COM049	COM769
10*5 intersección a 60 °C (MPa) (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	6,72 (> 960)	6,72 (> 960)
Horas en ensayo a 60 °C		
Ensayo de validación a 90 °C 4,83 MPa (690 psi) tensión periférica durante > 3800 horas) PPI TR #3 sección F.4.2.1		

### Datos del proceso Banbury

Cada muestra se preparó en un sistema de pelletización de planta piloto en dos etapas, tal como se describe en la Tabla 8.

5 Tabla 8: Descripción del sistema de pelletización en dos etapas

Artículo	Fabricante	Modelo
Mezcladora discontinua	Farrel	Mezcladora discontinua Banbury™ ID
Extrusora	Farrel	Extrusora de tornillo simple de diámetro dual de 20,3 cm (8 pulgadas) por 11,4 cm (4,5 pulgadas) con un L/D total de 14,1:1 y con una sección incluida L/D de 8,1:1
Cambiador de tamiz	Kreyenborg	K-SWE-121
Pelletizador	Gala	Sistema de pelletización Underwater modelo 6

Tal como se describe en la siguiente Tabla 9, los parámetros de control de procesamiento de la mezcladora discontinua para cada muestra se basaron en un ciclo de mezcla de tres fases convencionales. Esta tabla también describe los parámetros del extrusor, cambiador de tamices y control de procesamiento del sistema de pelletización.

10 Tabla 9: Parámetros de control de procesamiento

Artículo	Parámetro	Descripción	Punto fijado
Banbury	Fase 1	Velocidad, rpm	100
		Método de control	Tiempo
		Tiempo de aumento Ram, seg	60
	Fase 2	Velocidad, rpm	100
		Método de control	Temperatura
		Temperatura de aumento Ram, C	10
	Fase 3	Velocidad, rpm	100
		Método de control	Temperatura
		Caída de la temperatura, C	160
Condiciones de	Temperatura	Ambiente	

ES 2 389 876 T3

	alimentación	Oxígeno, %	21
		Carga manual	Sí
	Varios	Temperatura de la camisa	Neutra
		Temperatura del rotor	Enfriamiento
		Presión ram MPa (Psig)	0,39 (55)
Extrusor	Temperatura de la tolva de alimentación		Neutra
	Temperatura del barril		0,42 MPa (60 psig)
	Temperatura del tornillo		Neutra
	Temperaturas de la pieza de transición, C		180
Cambiador de tamices	Temperatura, C		180
	Paquete de tamices		20/325/250/100/20
Placa matriz	Temperatura		1,4 MPc (200 psig)

5

Las condiciones de procesamiento registradas, mientras se procesaba cada muestra, se resumen en la Tabla 10, y los datos de Banbury se muestran en las Tablas 11A y 11B. El polímero se formuló con uno o varios de los siguientes aditivos: un estabilizador Irganox, estearato de calcio, uno o varios aditivos Cyasorb, cromato de plomo, dióxido de titanio, aditivo Dynamar.

Tabla 10: Condiciones de procesamiento de pelletización en dos etapas

Muestra ID	C510	C512	I513	I514	I515	I516	I517
	1-YL	3-YL	4-YL	5-YL	6-YL	7-YL	8-YL
Velocidad del extrusor, rpm	36	36	36	36	36	36	38
Corriente del extrusor, amps	61	72	62	60	60	68	57
Temperatura de descarga del extrusor, °C	187	187	193	189	192	193	188
Presión de descarga del extrusor, MPa (psig)	23,3 (3327)	24,0 (3430)	27,0 (3850)	24,19 (3455)	19,8 (2825)	25,5 (3645)	23,0 (3286)
Presión de la matriz (psig)	17,4 (2480)	17,2 (2453)	16,9 (2415)	16,3 (2322)	16,4 (2344)	17,0 (2429)	16,0 (2281)

Tabla 11A: Datos de Banbury

Muestra	C510 (1-YL)	C512 (3-YL)	C513 (4-YL)
Temperatura de alimentación, °C	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Concentración de oxígeno, %	21	21	21
Cantidad de fases	3	3	3
Fase 1			

ES 2 389 876 T3

Muestra	C510 (1-YL)	C512 (3-YL)	C513 (4-YL)
Velocidad, rpm	100	100	100
Método de control	Tiempo	Tiempo	Tiempo
Tiempo, seg	60	60	60
Fase 2			
Velocidad, rpm	100	100	100
Método de control	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Aumento de temperatura, °C	110	110	110
Fase 3			
Velocidad, rpm	100	100	100
Método de control	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Caída de la temperatura, °C	160	160	160
Extrusor			
Velocidad, rpm	36	36	36
Corriente, amps	61	72	62
Temperatura de descarga del extrusor, °C	187	187	193
Presión de descarga, MPa (psig)	23,3 (3327)	24,0 (3430)	270 (3850)
Presión de matriz MPa (psig)	17,4 (2480)	17,2 (2453)	16,9 (2415)
Paquete de tamices	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20

Tabla 11B: Datos de Banbury

Muestra	C514 (5-YL)	C515 (6-YL)	C516 (7-YL)	C517 (8-YL)
Temperatura de alimentación, °C	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Concentración de oxígeno, %	21	21	21	21
Cantidad de fases	3	3	3	3
Fase 1				
Velocidad, rpm	100	100	100	100
Método de control	Tiempo	Tiempo	Tiempo	Tiempo
Tiempo, seg	60	60	60	60
Fase 2				

ES 2 389 876 T3

Muestra	C514 (5-YL)	C515 (6-YL)	C516 (7-YL)	C517 (8-YL)
Velocidad, rpm	100	100	100	100
Método de control	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Aumento de temperatura, °C	110	110	110	110
Fase 3				
Velocidad, rpm	100	100	100	100
Método de control	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Caída de la temperatura, °C	160	160	160	160
Extrusor				
Velocidad, rpm	36	36	36	38
Corriente, amps	60	60	68	57
Temperatura de descarga del extrusor, °C	189	192	193	188
Presión de descarga, MPa (psig)	24,2 (3455)	19,8 (2825)	25,5 (3645)	23,0 (3286)
Presión de matriz MPa (psig)	16,3 (2322)	16,4 (2344)	17,0 (2429)	16,0 (2281)
Paquete de tamices	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20

Corridas de escalada

Dos polimerizaciones en escalada (ejemplos de la invención) se muestran en las Tablas 12A y 12B.

Tabla 12A

Muestra N.º	1A (primer reactor)	1B (segundo reactor)	2A (primer reactor)	2B (segundo reactor)
Tipo	0017 reducción		0017 reducción	
Temperatura, °C	80	95	80	95
Presión, MPa (psig)	1,98 (283)	2,47 (353)	1,97 (281)	2,42 (345)
Presión parc. C <sub>2</sub> , MPa (psi)	0,25 (36,2)	0,63 (89,7)	0,28 (39,7)	0,56 (79,5)
Relación molar H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0,032	0,6	0,029	0,60
Relación molar C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,058	0,026	0,059	0,026
N <sub>2</sub> % en moles	74,6	52,8	72,5	51,4
H <sub>2</sub> % en moles	0,386	14,6	0,396	13,2

ES 2 389 876 T3

Muestra N.º	1A (primer reactor)	1B (segundo reactor)	2A (primer reactor)	2B (segundo reactor)
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
Flujo de cerc. kg/hr (lbs/hr)	3,08 (6,8)	1,13 (2,5)	4,04 (8,9)	1,54 (3,4)
Tasa de producción Mkg/hr (Mlb/hr)	17,10 (37,7)	16,78 (37)	21,05 (46,4)	19,37 (42,7)
Alimentación de catalizador kg/hr (lb/hr)	5,53 (12,2)	-	7,21 (15,9)	-
Alimentación TnHal kg/hr (lb/hr)	0,56 (1,23)	-	0,73 (1,60)	-
TnHal/THF	17	-	17	-
Alimentación C2 Mkg/hr (Mlb/hr)	16,60 (36,6)	16,6 (36,6)	20,5 (45,1)	19,1 (42,2)
Alimentación C6 kg/hr (lb/hr)	523,5 (1154)	283,0 (624)	640,9 (1413)	334,8 (738)
Alimentación H2 kg/hr (lb/hr)	0,28 (0,62)	11,9 (26,3)	0,29 (0,64)	12,0 (26,4)
Alimentación N2 kg/hr (lb/hr)	91,2 (201)	11,8 (26)	126,1 (278)	14,1 (31)
Alimentación IC5 kg/hr (lb/hr)	426,8 (941)	0 (0)	684,0 (1508)	253,1 (558)
Peso del lecho mkg (Mlbs)	40,1 (88,4)	75,3 (166)	38,6 (85,1)	79,4 (175)
FBD superior kg/m <sup>3</sup> (lbs/ft <sup>3</sup> )	208,2 (13)	246,7 (15,4)	206,6 (12,9)	264,3 (16,5)
FBD inferior kg/m <sup>3</sup> (lbs/ft <sup>3</sup> )	243,5 (15,2)	297,9 (18,6)	230,7 (14,4)	309,2 (19,3)
Nivel del lecho m (ft)	9,94 (32,6)	14,39 (47,2)	11,80 (38,7)	14,63 (48,0)

Tabla 12 B

Muestra N.º	1A (primer reactor)	1B (segundo reactor)	2A (primer reactor)	2B (segundo reactor)
Tiempo de residencia (hr)	2,3	2,2	1,8	2,0
STY kg/hr/m <sup>3</sup> (lb/hr/ft <sup>3</sup> )	104,1 (6,5)	67,3 (4,2)	124,9 (7,8)	75,3 (4,7)



## ES 2 389 876 T3

SGV m/s (ft/s)	0,52 (1,69)	0,62 (2,03)	0,52 (1,72)	0,56 (1,83)
Punto de rocío (°C)	51,4	40,7	54,2	55,9
Temperatura de entrada (°C)	40,9	56,9	39,2	51,9
Condensación % en peso	7,07	0	10,59	3,71
División	0,504	0,496	0,521	0,479
División 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 fusión (I5)		0,66		0,65
Índice de flujo (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

### Preparación del precursor del catalizador

5 Un precursor de catalizador de tricloruro de titanio se preparó en un recipiente revestido de vidrio de aproximadamente 7.500 litros, equipado con control de presión y temperatura, y un agitador a turbina. Una atmósfera de nitrógeno (< 5 ppm de H<sub>2</sub>O) se mantuvo en todos los momentos. Se añadió tetrahidrofurano (4800 kg (10.500 lbs), < 400 ppm de H<sub>2</sub>O) al recipiente. El tetrahidrofurano se recuperó de un secado de circuito cerrado, y contenía aproximadamente 0,1% de Mg y 0,3% de Ti. Se añadió una "solución al 11% de THF" de trietilaluminio para depurar el agua residual. Los contenidos del reactor se calentaron hasta 40 °C y se añadieron 6 kg (13,7 lbs) de magnesio metálico granular (tamaño de partícula 0,1-4 mm), seguido de 97,3 kg (214,5 lbs) de tetracloruro de titanio añadidos durante un período de media hora.

10 La mezcla se agitó de forma continua. La exotermia resultante de la adición de tetracloruro de titanio provoca que la temperatura de la mezcla se eleve hasta aproximadamente 44 °C. La temperatura se elevó luego hasta 70 °C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 4 horas, luego se enfrió hasta 50 °C. Al final de este plazo, se añadieron 288 kg (522 libras) de dicloruro de magnesio, y el calentamiento se inició para elevar la temperatura hasta 70 °C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante otras cinco horas, luego se enfrió hasta 35 °C, y se filtró a través de un filtro de malla 100 (150 µm) para eliminar los sólidos.

15 Se añadió sílice fumante (CAB-O-SIL™ TS-610, fabricado por Cabot Corporation) 368 kg (811 lbs) a la solución precursora anterior durante un período de una hora. La mezcla se agitó por medio de un agitador a turbina durante este período y durante 4 horas después, para dispersar bien la sílice. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 40 °C durante este período y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno seco en todos los momentos. La suspensión resultante se secó por pulverización usando un secador por pulverización de circuito cerrado de 2,4 m (8 pies) de diámetro, equipado con un atomizador rotativo. El atomizador rotativo se ajustó para dar partículas de catalizador con un D50 en el orden de 20-30 µm. La sección del depurador del secador por pulverización se mantuvo a aproximadamente +5 a -5 °C.

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

Preactivación parcial del precursor de catalizador

5 La suspensión de aceite mineral de precursor se activó parcialmente (reducción 0017) por contacto a temperatura ambiente con una cantidad apropiada de una solución al 50% de aceite mineral de tri-n-hexilaluminio (TNHA). La suspensión de precursor de catalizador se precontactó con el activador, y se alimentó a través de una mezcladora Kenics para proporcionar mezclas antes de la alimentación en el reactor.

Polimerización

10 Tal como se indica en las Tablas 12A y 12B, se copolimerizó etileno con 1-hexeno en dos reactores de lecho fluido. Cada polimerización se realiza de forma continua, después de haber alcanzado el equilibrio, en las respectivas condiciones, tal como se establece en las Tablas 12A y 12B. La polimerización se inició en el primer reactor por alimentación continua del catalizador (catalizador de Ziegler/Natta) y cocatalizador (trialquilaluminio (trietilaluminio o TEAL) en un lecho fluido 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 gas de segundo reactor como un medio de transferencia. Un segundo reactor también contenía un lecho fluido de gránulos de polietileno. Se introdujeron etileno, 1-hexeno e hidrógeno en el segundo reactor, donde los gases entran en contacto con el polímero y el catalizador del primer reactor. Los gases inertes, nitrógeno e isopentano compensan la presión restante tanto en el primer como en el segundo reactor. En el segundo reactor, se introdujo nuevamente el cocatalizador. La mezcla de productos finales se eliminó de forma continua. En la segunda corrida de escalada, el segundo reactor (2B) se operó en modo de condensación. Esto dio como resultado una mejora de la operación del reactor a través de una significativa reducción en el nivel de formación estática en el reactor, y una reducción en la tendencia de la resina hacia las paredes del reactor.

Medición de la superficie interna de tubos hechos a partir de la composición de la invención y resina competitiva

Perfilometría Stylus 2D de polietileno 10,16 cm (4 pulgadas) tubo SDR 11,5

Se examinaron 2 tubos, tubo 1 y 3, por perfilometría Stylus 2D.

El tubo 3 se formó a partir de una composición de la invención.

25 El tubo 1 se formó a partir de COM 769.

La perfilometría se obtuvo en un perfilómetro KLA-Tencor P-15 Stylus usando una punta de diamante de "2 um de radio" (cono de 60 grados) y una carga de 0,5 miligramos. Se cortaron muestras de tubo de aproximadamente una pulgada de ancho y se fijaron a portaobjetos de vidrio usando arcilla.

30 Los perfiles de líneas 2D se recolectaron como una secuencia y se alinearon perpendicularmente a la dirección de extrusión. Se recolectó otro grupo de perfiles de líneas 2D con orientación paralela a la dirección de extrusión. Se separaron diez (10) "líneas de 5 mm" a 0,5 mm cada una. Cada línea consistía en 1250 puntos, muestreados a una tasa de muestra de 50 hz y 200 um por segundo de velocidad de barrido. Los datos de las líneas se recolectaron usando un filtro de corte de "longitud de onda de 800 um". Los datos de líneas en bruto se dividieron en dos perfiles – uno para la rugosidad y ondulación. Tres de estas regiones de líneas 2D se recolectaron en cada sección tubular, uno en el centro y dos cerca de cada borde.

Los diez (10) perfiles rugosos se analizaron usando algoritmos (ANSI/ASME B46.1-1985, textura superficial, American Society of Mechanical Engineers, Nueva York, 1985) proporcionados por el software residente en Tencor P-15 (v6.41).

40 Se muestra un esquema de la recolección de datos en la Figura 29. Se muestran dos barridos de líneas representativos en la Figura 30. Estos barridos se seleccionaron porque estaban próximos al valor medio de 60 trazas. El tubo 1 es obviamente más rugoso con más características frecuentes y una mayor área superficial.

Los resultados promedio de la perfilometría perpendicular se muestran en las Tablas 13 y 14. Tal como se indica en estas tablas, el tubo 1 (muestra 1) es cinco a seis veces más rugoso que el tubo 3 (muestra 3).

Tabla 13: Resultados de perfilometría perpendicular

Muestra 1			
Promedio (µm)	Ra	Rq	Rz
Media	16,9	21,0	88,0
SD	1,8	2,1	8,3

## ES 2 389 876 T3

Mín	14,2	18,2	77,4
Máx	20,2	24,6	103,5
Intervalo	6,0	10,9	45,0

Ra = desviación media aritmética de los valores absolutos del perfil rugoso de la línea media o la línea central. También se conoce como la rugosidad media de línea central (CLA). La línea central divide perfiles, de modo que todas las áreas superiores son iguales a todas las áreas que están debajo.

5 Rq = la desviación media cuadrática o media geométrica del perfil rugoso de la línea media medida en la longitud del muestreo.

Rz = la diferencia en altura media entre los cinco valles más altos y los cinco valles más profundos dentro de la longitud de muestreo medida a partir de una línea paralela a la línea media.

Tabla 14: Resultados de perfilometría perpendicular

Muestra 3			
Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Ra	Rq	Rz
Media	3,1	3,7	19,2
SD	0,2	0,2	1,5
Mín	2,9	3,5	17,4
Máx	3,4	4,2	22,2
Intervalo	0,5	1,6	8,7

10

Los barridos de líneas representativas paralelas a MD se muestran en la Figura 31. Estas líneas eran próximas a los valores medios de 60 trazas. El tubo 1 nuevamente es más rugoso, con características frecuentes y mayor área superficial. Los resultados de perfilometría paralela media de todas las mediciones de 60 líneas en cada tipo tubular se muestran en las Tablas 15 y 16.

15 Tabla 15: Resultados de perfilometría paralela

Muestra 3			
Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Ra	Rq	Rz
Media	19,1	23,8	99,2
SD	1,7	2,1	8,2
Mín	16,2	20,4	87,3
Máx	21,5	27,0	112,4
Intervalo	5,3	11,7	44,7

Tabla 16: Resultados de perfilometría paralela

Muestra 3			
Promedio ( $\mu\text{m}$ )	Ra	Rq	Rz
Media	1,2	1,8	9,1
SD	0,2	0,8	3,4

Mín	1,0	1,3	6,7
Máx	1,7	4,0	17,7
Intervalo	0,7	3,0	13,0

El tubo 3 tenía una superficie interior mucho más suave en comparación con el tubo 1. La rugosidad del tubo 3 es anisotrópico con una relación de rugosidad perpendicular a paralela de aproximadamente 2,3, en comparación con una relación de 0,9 para el tubo 1.

5 En Transport Phenomena, Bird, R. B., Stewart, W. E. y Lightfoot, E. N., 1960, chapter 6, edición de John Wiley and Sons, hay una discusión acerca de fenómenos de transporte y el "factor de fricción". Se muestra que la caída de la presión es proporcional al factor de fricción. En flujos turbulentos, se requieren mayores caídas de la presión para una tasa de flujo dado cuando los tubos se vuelven más rugosos. Además, en Perry's Chemical Engineering Handbook, Perry, Chilton, Kirkpatrick, Fourth Edition, chapter 5, p. 5-10 a 5-24, publicado en 1963 por McGraw Hill Inc., la misma dependencia se produce para flujos turbulentos. Para fluidos incompresibles, se proporcionan el "Fanning Friction Factor" es una función del índice de Reynolds y la rugosidad de la superficie interior del canal y métodos para calcular la caída de la presión. Lo mismo es cierto para fluidos compresibles. Así, los tubos con superficies interiores más suaves se prefieren en estas situaciones.

15 Las composiciones de la invención dan tubos con superficies más suaves, y, así, tienen utilidad en el campo según se transporten fluidos incompresibles o compresibles.

Revestimiento de tubos

20 Se usó polietileno de alta densidad (HDPE) como capas superiores para revestimientos de tubos de acero durante muchos años. La capa superior es la capa externa de un sistema típico tricapa compuesto sobre una base de epoxi adyacente al tubo de acero, un polietileno con algunos grupos funcionales usados como un adhesivo entre la capa de epoxi y la capa externa que es típicamente un polietileno de alta densidad. El espesor de cada capa varía en base al tipo de material y las aplicaciones, pero es típicamente de 50 a 75 μm (micrones) para el epoxi, 125 a 150 μm (micrones) para el adhesivo y 500 μm (micrones) a varios milímetros para el HDPE. El espesor de la capa de HDPE está seleccionado para resistir las condiciones ambientales, en especial durante el transporte y la instalación. El papel de HDPE consiste en proporciona barrera de productos químicos y humedad, protección mecánica y resistencia a las condiciones climáticas. Condiciones ambientales más crudas con temperaturas extremas requieren HDPE que se pueda producir en un intervalo de -50 °C a +40 °C. Los requerimientos se necesitan en especial para temperaturas muy frías (-50 °C).

30 Se ensayó una composición de la invención para resistencia al impacto de Charpy (ISO 179) en un intervalo de temperaturas de -40 °C a +20 °C para evaluar su impacto versus resinas de HDPE usadas comúnmente por la industria de revestimiento de tubos de acero.

La resina de polietileno bimodal de la invención, D2-4, tenía un índice de fusión de 0,20 dg/min (por ASTM D1238, 190 °C, 2,16 kg) y una densidad de 0,941 g/cc (ASTM D792 o ASTM D1505). Los procesos de polimerización se muestran en las Tablas 12A y 12B. Las características de ATREF de esta resina se muestran en la siguiente Tabla 17. Las características de propiedades adicionales de la resina se muestran en las Tablas 18A y B.

35 Tabla 17: Características de ATREF de D2-4

Fracción HD de ATREF (%)	75,2
Mínimo de temperatura (°C)	86
Porción SCB	13,7
Temperatura mínima de porción SCB (°C)	45
Distribución SCB Mv	162200
Purga Atref (%)	11,1
Purga Mv	153400
ATREF general Mv medio	161200
ATREF viscosidad Dv – caída de temperatura (región de 70-90 °C)	-0,012

## ES 2 389 876 T3

Tabla 18A: Propiedades de la resina

Datos de propiedades básicas	Ensayo ASTM		Requerimientos de CSA Z245.1	D2-4
Tipo de resna			MDPE	MDPE
MI2	D-1238	g/10 min	0,1-1,0	0,17
MI5	D-1238	g/10 min		0,63
MI10	D-1238	g/10 min		2,2
MI21	D-1238	g/10 min		10,7
MI21/MI2				62,9
MI21/MI5				17,0
MI10/MI2				12,9
Densidad (ASTM)	D-792	g/cc		0,9406
		Corregido	0,925-0,940	0,9393
Módulo flexural al 5%	D-790	MPa (psi)		966 (138000)
Módulo secante al 2%	D-790	MPa (psi)		665 (95000)
Módulo secante al 1%	D-790	MPa (psi)		794,5 (113500)
Resistencia ténsil @ rotura	D-638	MPa (psi)		35,3 (5040)
% de elongación @ rotura	D-638		> 600	950
Rendimiento de resistencia	D-638	MPa (psi)	12,6 (> 1800)	20,5 (2930)
% de elongación @ rendimiento	D-638			7,1
Vicat	D-1525	grados C	110	124,3 SD = 0,59
Dureza	D2240	Shore D	50	63,7 SD = 0,59
Temperatura de fragilidad	D-746	grados C	> -70	< -76
ESCR	D-1693 Cond B	F50 horas		> 1727 horas
ESCR	D-1693 Cond C	F50 horas	> 300	> 1344 horas
PENT	F-1473	Horas		> 5838 aún en ensayo
RCP*	ISO 13477	grados C		Tc** = -1 a 6 bar de presión interna

ES 2 389 876 T3

Datos de propiedades básicas	de	Ensayo ASTM		Requerimientos de CSA Z245.1	D2-4
Irganox 1010			ppm		1500
Irgafos 168			ppm		1500
UV 3529			ppm		1670
UV 531			ppm		560

\*RCP = propagación rápida de fisuras en tubo SDR 11 de 20,3 cm (8 pulgadas), tamaño según la norma ASTM D-2513, y ensayado de acuerdo con la norma ISO 13477-1997.

\*\*Tc = temperatura crítica a 6 bar de presión interna, tal como se define en la norma ISO 13477.

5 Tabla 18B: Propiedades de resina

Datos de propiedades básicas	de	Ensayo según ASTM		Requerimientos de CSA Z245.1	D2-4
Tipo de resina				MDPE	MDPE
Datos de GPC convencional					
Mn					25000
Mw					197000
Mw/Mn					7,9
Mz					865000
Datos de GPC absolutos					
Mn					24500
Mw					222000
Mw/Mn					9,1
Mz(BB)					1114000
Mz(abs)					1461000
Mz+1 (BB)					2513000
Mz/Mw					6,58
g'					0,986
Viscosidad DMS					
0,01585 sec-1			Pa-s		57300
0,1 sec-1			Pa-s		40000
100 sec-1			Pa-s		2028
Relación 0,01585/100			Pa-s		28,2

ES 2 389 876 T3

Datos de propiedades básicas	Ensayo según ASTM		Requerimientos de CSA Z245.1	D2-4
Relación 0,1/100		Pa-s		19,7
DSC				
Punto de fusión (°C)				127,7
Entalpía (J/g)				184,7
Punto de cristalización (°C)				116
Entalpía (J/g)				183,9
OIT a 210 (°C)				> 100 minutos
OIT a 220 (°C)				10,5 minutos
Estabilidad térmica (necesita > 220 (°C))	ASTM D-3350			248,6

5

Ensayo de resistencia al impacto de Charpy (ISO 179) para un intervalo de temperaturas de -40 °C a +23 °C para la resina de la invención, tal como se trató con anterioridad, y para cinco resinas comparativas. Las muestras A, B, C y D representan las resinas de HDPE comerciales, típicamente vendidas para capas superiores de tubos. Algunas de las resinas comerciales eran unimodales y algunas eran bimodales. Huesos de perros se moldearon por inyección de acuerdo con el procedimiento en la norma ISO 179, y la resistencia al impacto de Charpy se midió de +23 °C a -40 °C, a intervalos de 20 °C, en cinco especímenes de huesos de perro. XD-66 es una resina de polietileno bimodal hecha usando catalizadores Z/N, proceso de tecnología en fase gaseosa y tenía un índice de fusión (I2.16) de 0,3 y una densidad de 0,954 g/cc. Los resultados se muestran en las Tablas 19A y 19B.

10

Tabla 19A: Propiedades de resina

	Muestra A*	Muestra B	Muestra C	Muestra D*	D2-4	XD-66
Densidad (g/cc)	9,52*	0,944	0,947	0,949	0,940	0,954
MFI (g/10 min a 190 °C)	0,5	0,35	0,28	0,3	0,15	0,28
Resistencia ténsil a 23 °C (MPa)	18,3	19	20	20	17	22
Elongación @ rotura 23 °C (%)	844	860	867	850	756	689
Resistencia ténsil @ rendimiento - 50 °C (MPa)	35	33	39	37	34	43
Elongación @ rotura -50 °C (%)	90	127	56	100	116	27
Charpy a 23 °C (kJ/m2)	78	47,4	39,1	28	125,4	67,8
Desviación estándar (kJ/m2)	1,7	1,8	1,6	0,7	1,6	1,6
Desviación estándar (%)	2,2	3,8	4,1	2,5	1,3	2,4

ES 2 389 876 T3

	Muestra A*	Muestra B	Muestra C	Muestra D*	D2-4	XD-66
Charpy a 0 °C (kJ/m2)	61	25,2	25,2	14,4	130,6	49
Desviación estándar (kJ/m2)	1,3	1,2	2,5	0,8	6,1	3,6

Ensayo de impacto de Charpy ISO 179. \*Muestras se compusieron previamente con negro. Nota: compuesto 7% de lote maestro negro en las muestras naturales para preparación de muestras. Contenido de carbono final: 2-2,5% en peso.

5 Tabla 19B: Propiedades de resina

	Muestra A*	Muestra B	Muestra C	Muestra D*	D2-4	XD-66
Charpy a 10 °C (kJ/m2)					93,3	39,3
Desviación estándar (kJ/m2)					4,8	3,1
Desviación estándar (%)					5,1	7,9
Charpy a -20 °C (kJ/m2)	42	16,9	15,1	10,3	77,3	24,5
Desviación estándar (kJ/m2)	2,5	1,3	0,5	0,4	6,1	1,6
Desviación estándar (%)	5,9	7,7	3,3	3,9	7,9	6,5
Charpy a -30 °C (kJ/m2)					68,4	21
Desviación estándar (kJ/m2)					1,7	4,5
Desviación estándar (%)					2,5	21,4
Charpy a -40 °C (kJ/m2)	8	8,5	9,9	8	64,1	13,2
Desviación estándar (kJ/m2)	1,1	1,9	0,5	1	3,9	0,7
Desviación estándar (%)	13,8	22,3	5,1	12,5	6,1	5,3

Ensayo de impacto de Charpy ISO 179. \*Muestras se compusieron previamente con negro. Nota: compuesto 7% de lote maestro negro en las muestras naturales para preparación de muestras. Contenido de carbono final: 2-2,5% en peso.

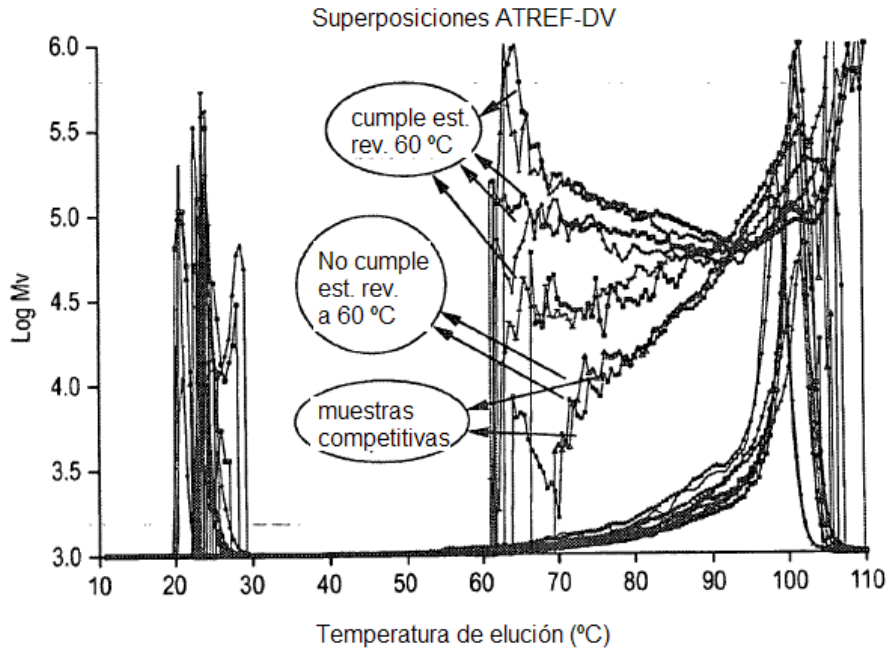
10 Los índices del impacto de Charpy de los especímenes de ensayo formados a partir de la composición de la invención eran superiores al 60% o más, en comparación con aquellos de una resina típica de HDPE, en todo el intervalo de temperaturas estudiado. También se muestran resultados en la Figura 33, en donde el perfil superior es D2-4, y los perfiles inferiores son las muestras comparativas.



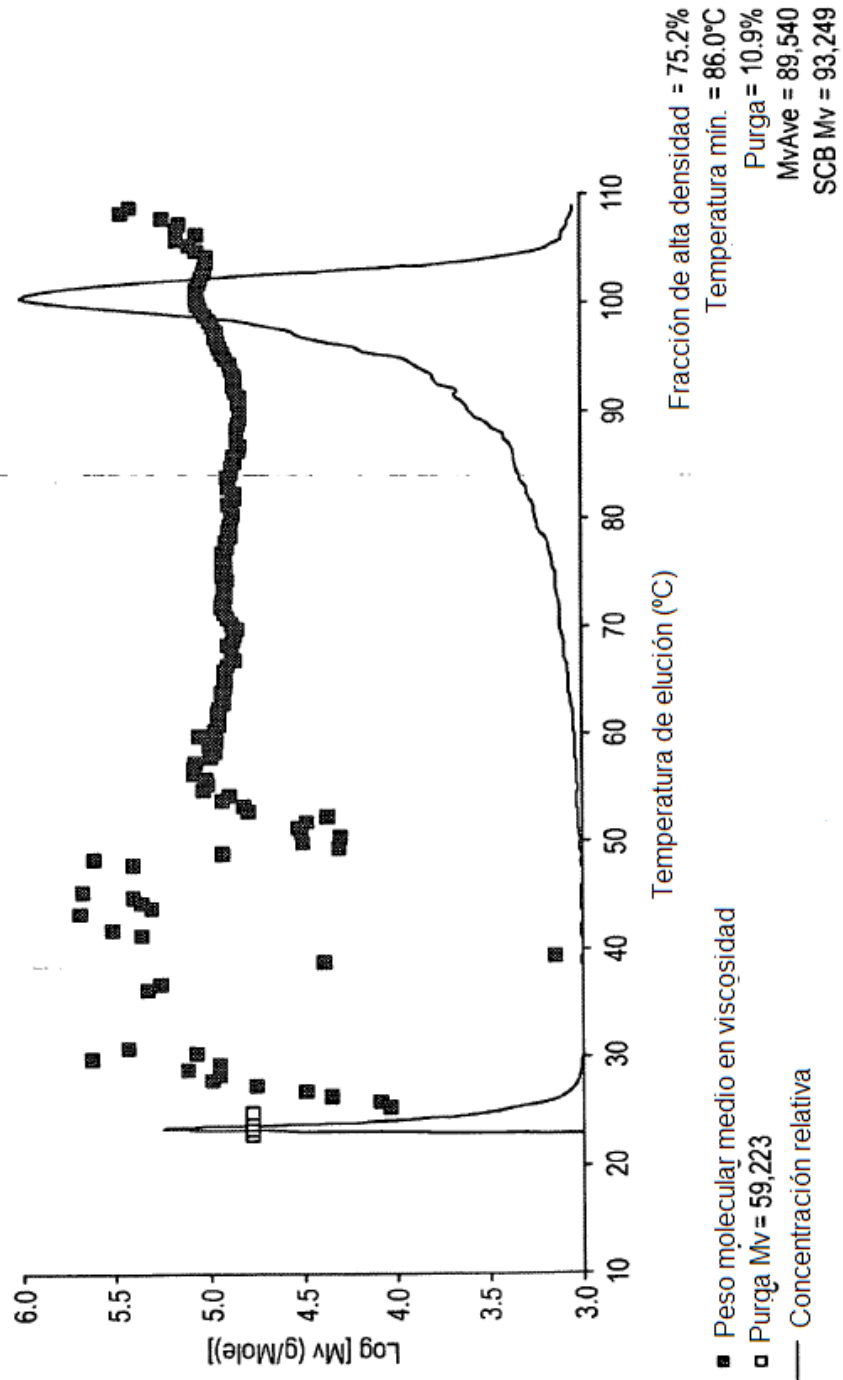
## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una mezcla, en donde dicha mezcla comprende un interpolímero a base de etileno de alto peso molecular y un interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular y
- 5 en donde el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado o un interpolímero a base de etileno lineal homogéneamente ramificado, y tiene una densidad de 0,922 g/cc a 0,929 g/cc y un índice de fusión de carga alto (I21) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min y
- en donde el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular es un interpolímero lineal heterogéneamente ramificado o un interpolímero a base de etileno lineal homogéneamente ramificado, y tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,955 g/cc y un índice de fusión (I2) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; y
- 10 en donde la mezcla tiene un pico simple en un perfil ATREF de elución a más de 30 °C y tiene un coeficiente de peso molecular medio en viscosidad (CMv) inferior a -0,0032 en el log(Mv calculado) versus temperatura de elución, dicho CMv calculado en el intervalo de temperaturas de elución de 70 °C a 90 °C y en donde Mv es el peso molecular medio en viscosidad; y
- 15 en donde el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno-olefina, y/o la mezcla es una mezcla in situ.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mezcla es una mezcla in situ.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el interpolímero a base de etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 20 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la -olefina está seleccionada del grupo que consiste en α-olefinas C3 a C10.
5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el interpolímero a base de etileno de bajo peso molecular es un interpolímero de etileno/α-olefina.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la -olefina está seleccionada del grupo que consiste en α-olefinas C3 a C10.
- 25 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que también comprende uno o varios aditivos.
8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en donde uno o varios aditivos están seleccionados del grupo que consiste en aminas impedidas, fenoles impedidos, desactivadores metálicos, absorbedores UV, fosfitos, neutralizadores de ácidos, auxiliares de procesamiento y combinaciones de ellos.
- 30 9. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de acuerdo con la reivindicación 1.
10. El artículo de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el artículo tiene un impacto de Charpy, a 23 °C, mayor o igual a 80 kJ/m<sup>2</sup> tal como se determina por ISO 179 (versión 2000).
11. El artículo de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el artículo es un artículo moldeado por soplado.
12. El artículo de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el artículo es un artículo moldeado por inyección.
- 35 13. El artículo de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el artículo tiene un PENT mayor que 1000 horas.
14. Un tubo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de acuerdo con la reivindicación 1.
- 40 15. El tubo de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el tubo es un tubo SDR 11 de 8 pulgadas, del tamaño según la norma ASTM D-2513-07 y tiene una temperatura crítica de propagación de fisuras rápidas, Tc, inferior a 0 °C, a una presión interna de 6 bar, de acuerdo con el método ISO 13477.
16. Un revestimiento formado a partir de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
17. El revestimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el revestimiento es un revestimiento de tubo.
18. El revestimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el revestimiento es un revestimiento superior para un tubo de acero.

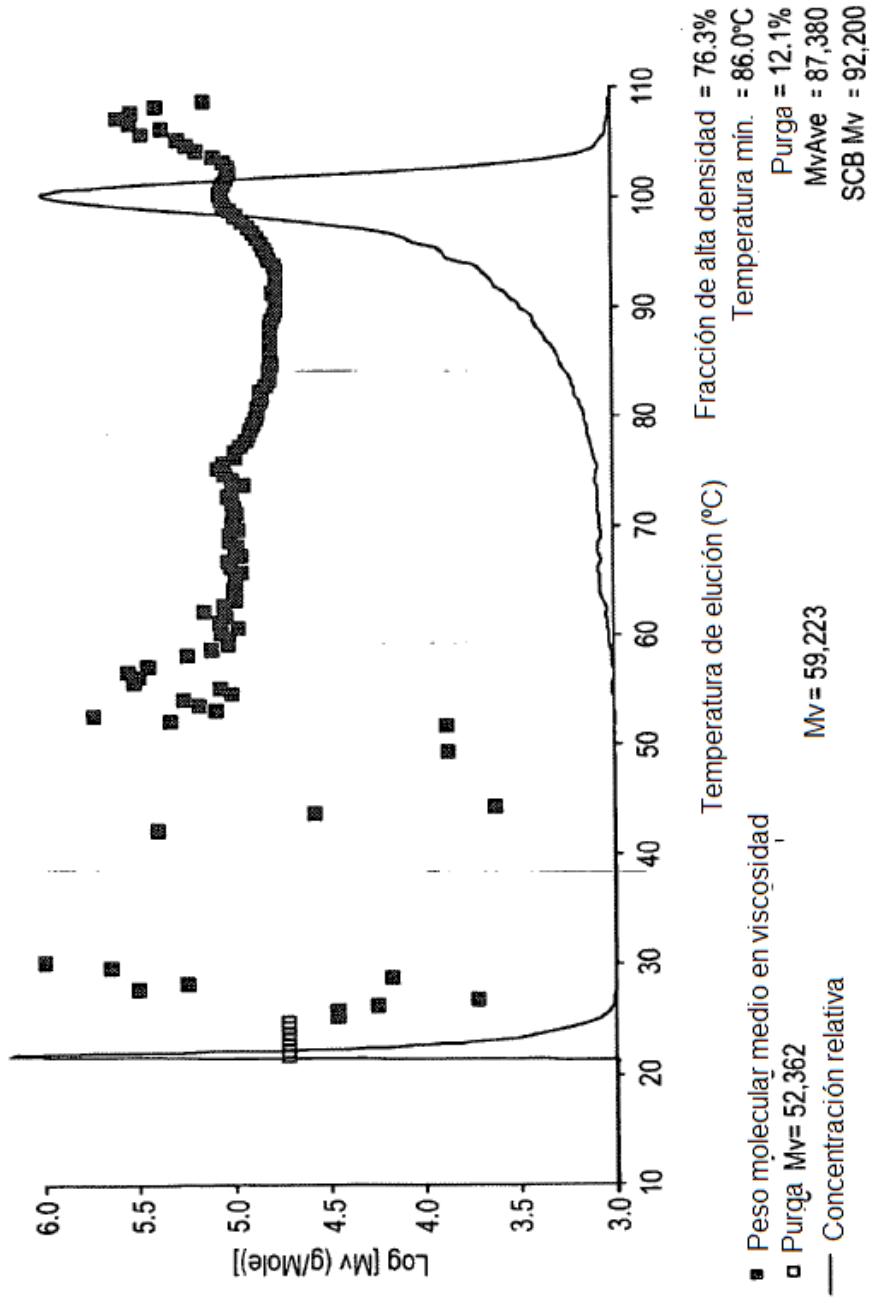
FIG. 1



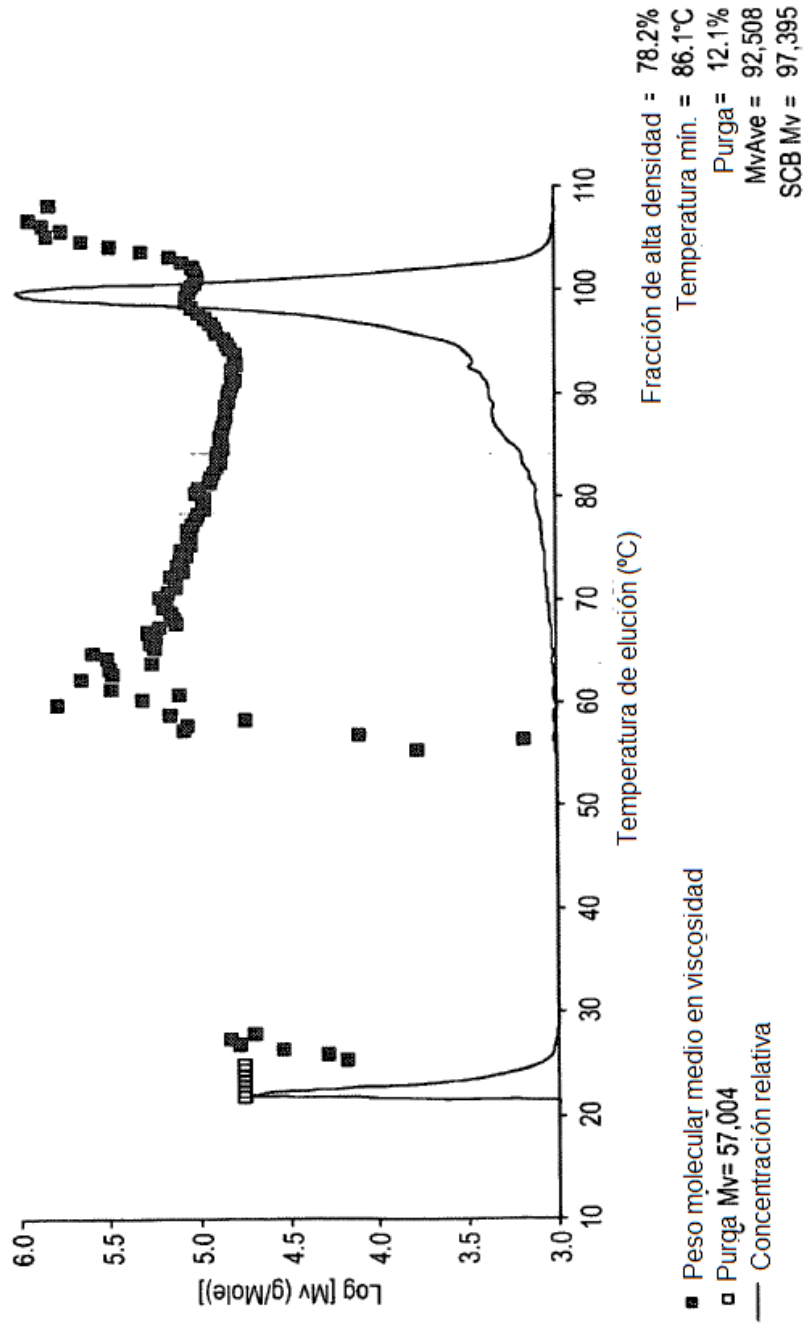
**FIG. 2**  
Muestra I513



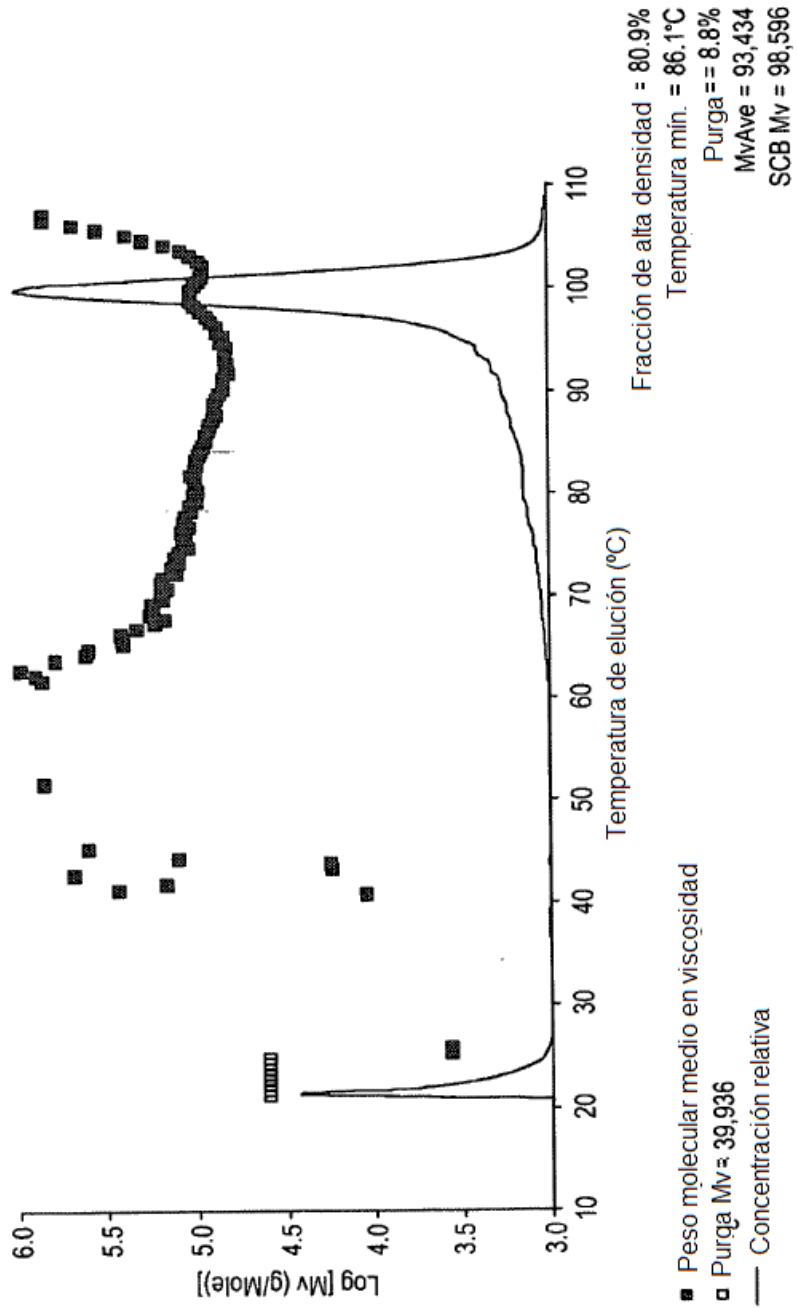
**FIG. 3**  
Muestra I514



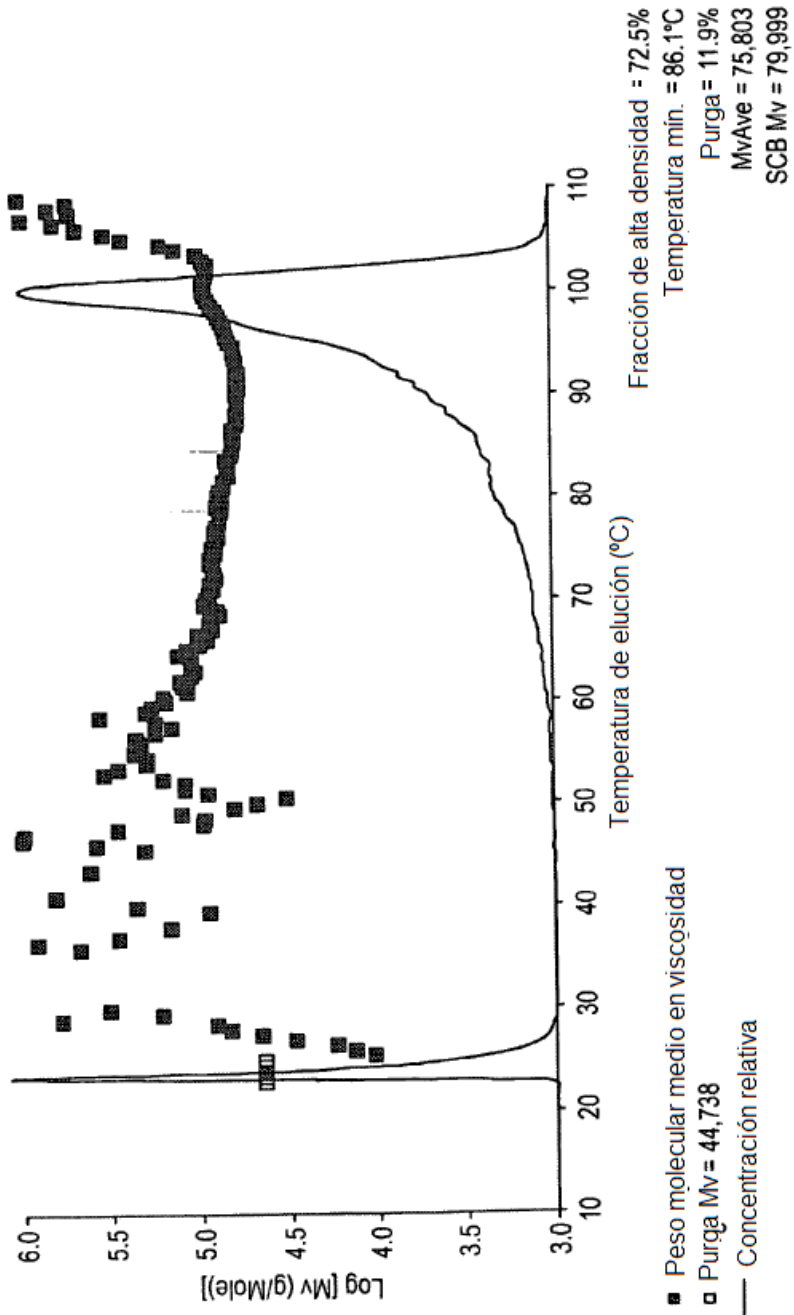
**FIG. 4**  
Muestra 1515



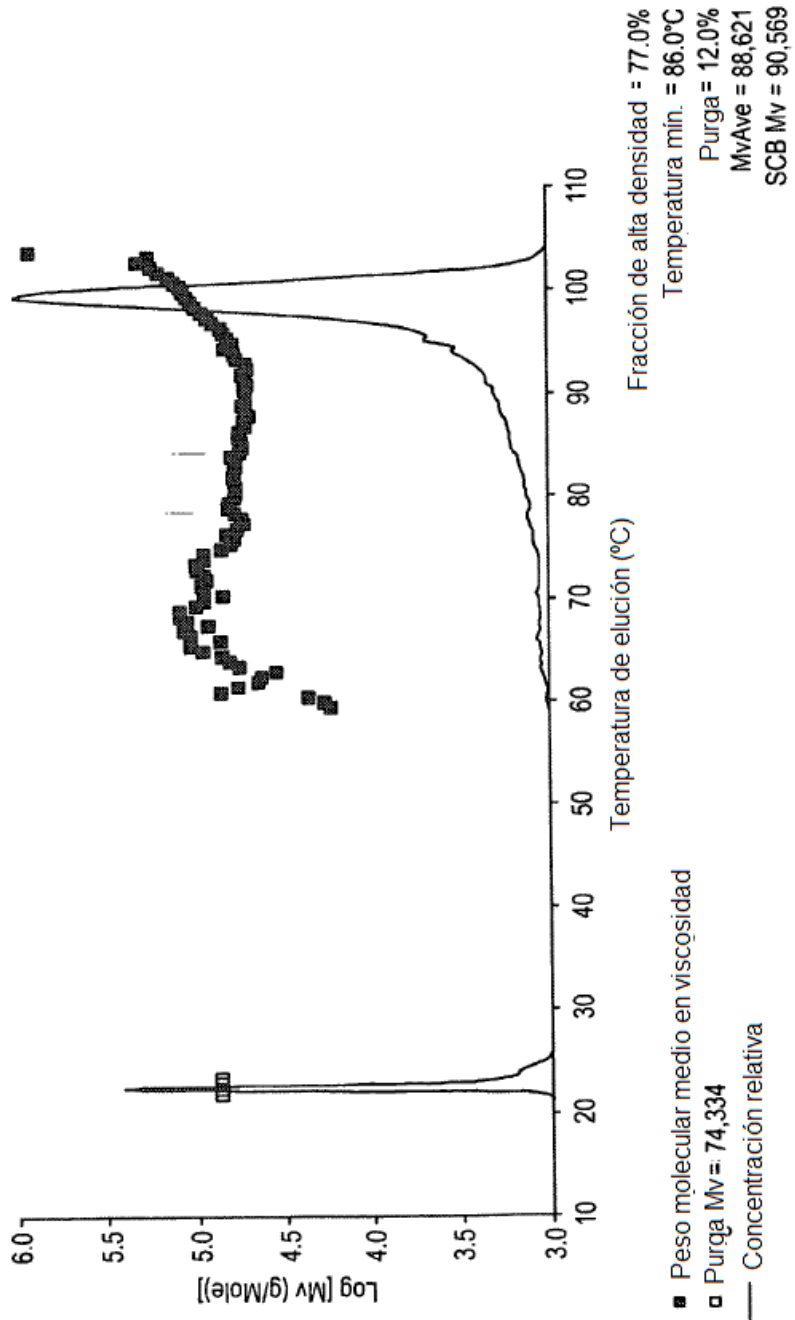
**FIG. 5**  
Muestra 1516



**FIG. 6**  
Muestra 1517

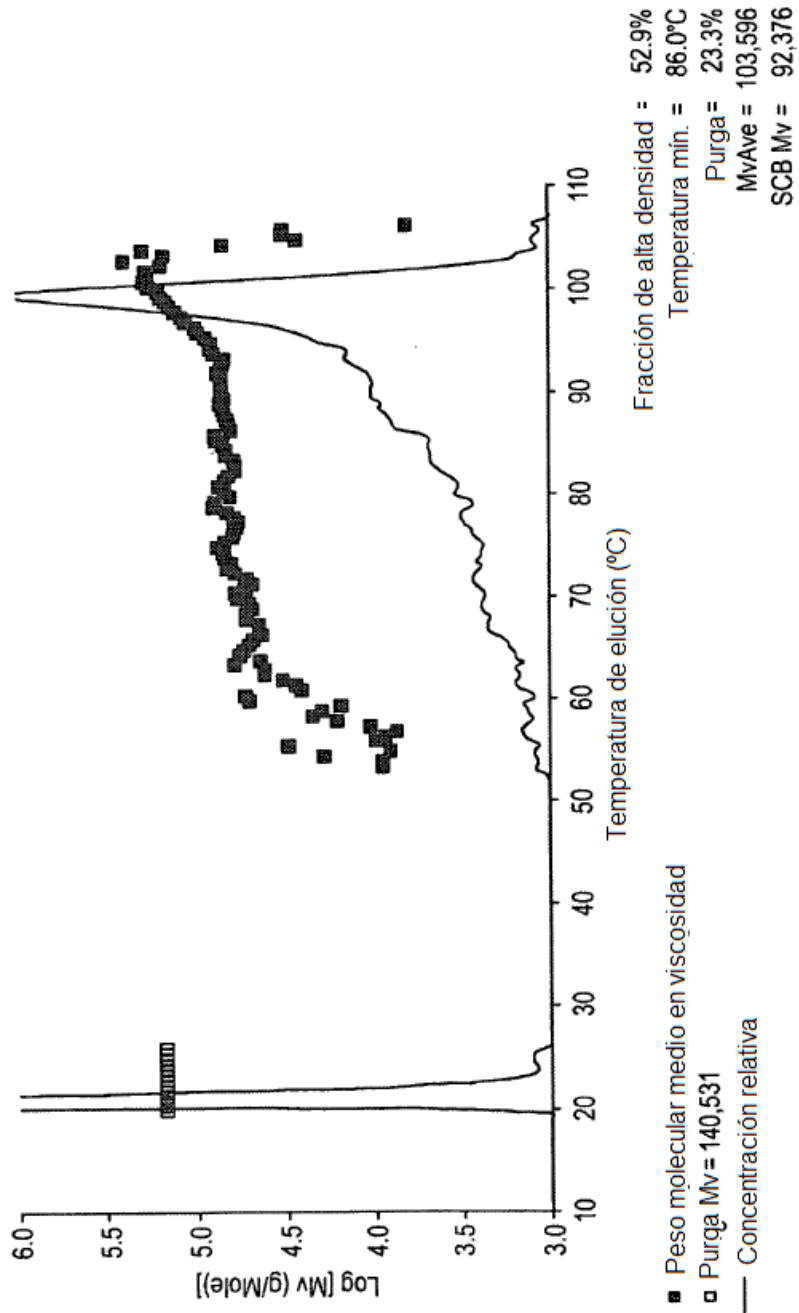


**FIG. 7**  
Muestra 1922

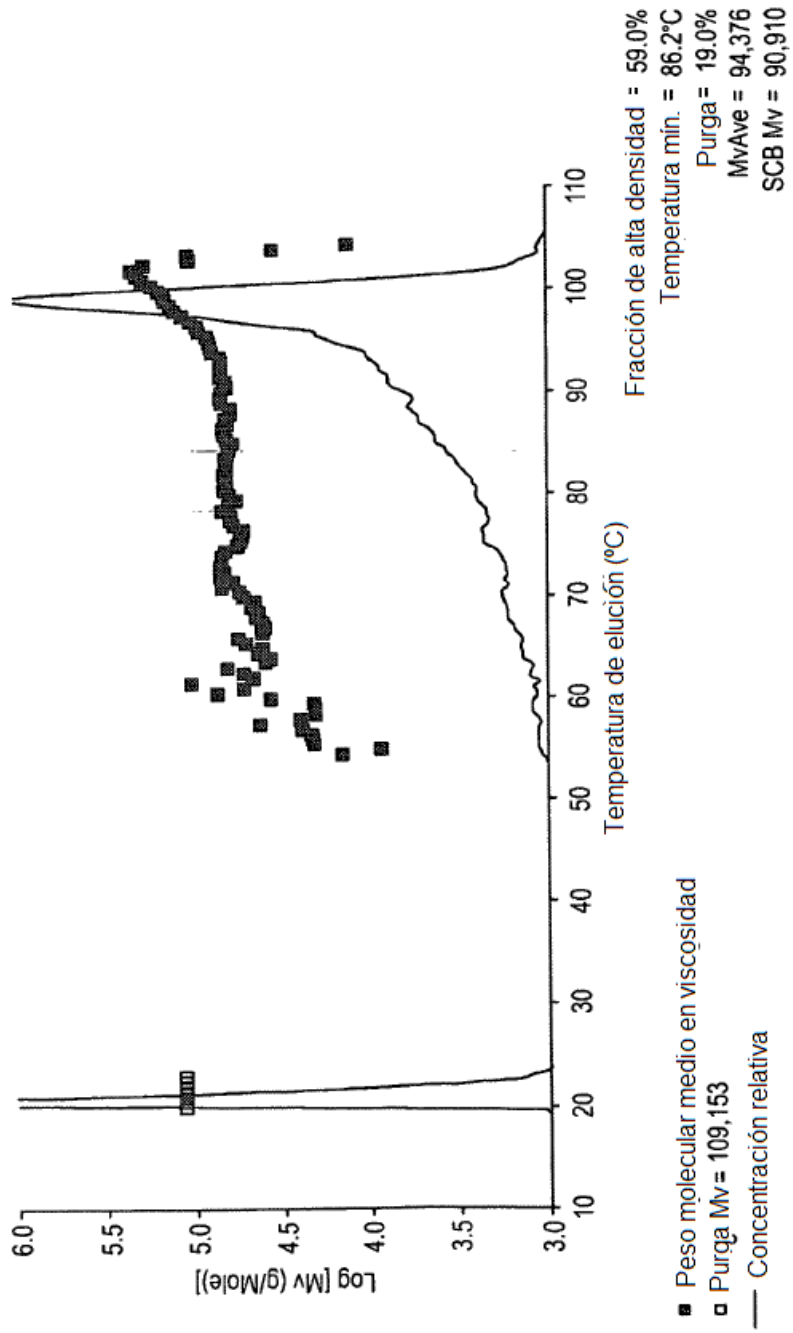




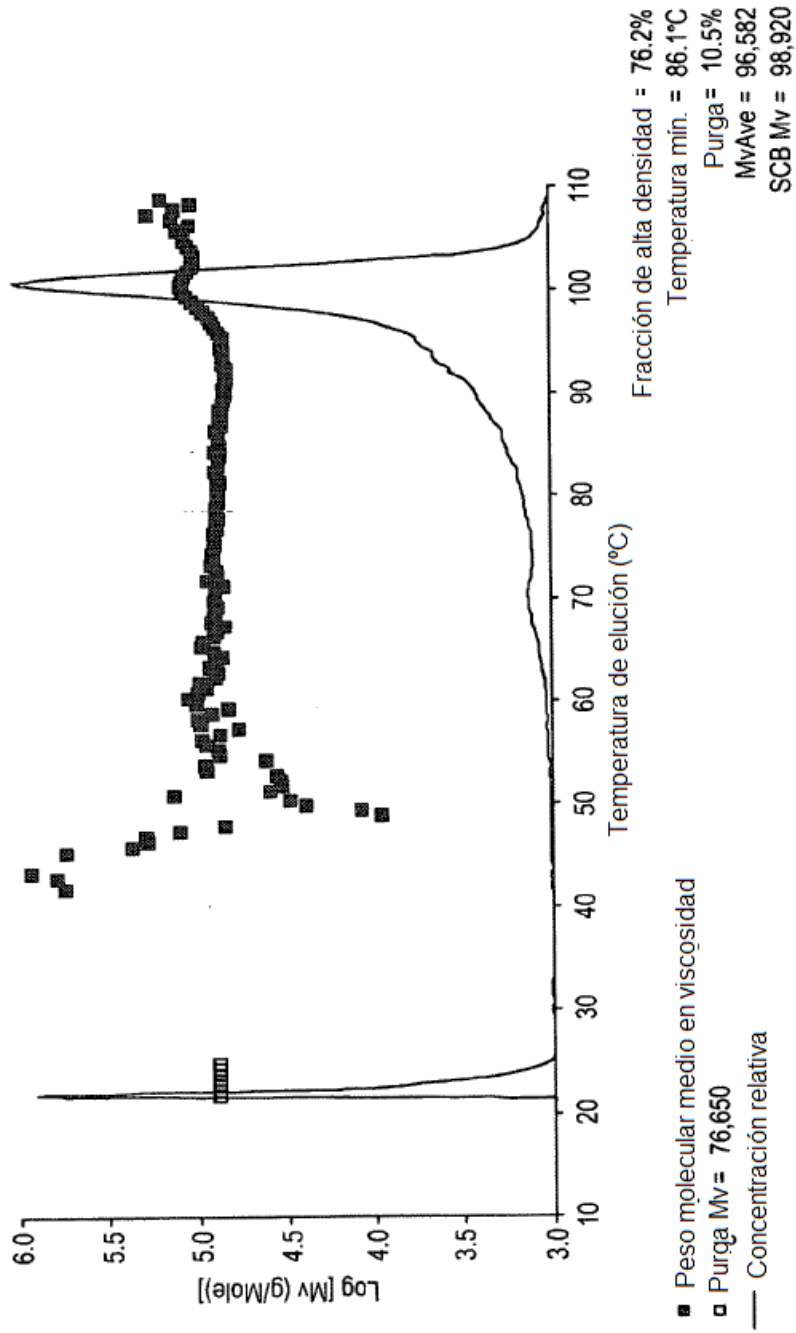
**FIG. 8**  
Muestra C453



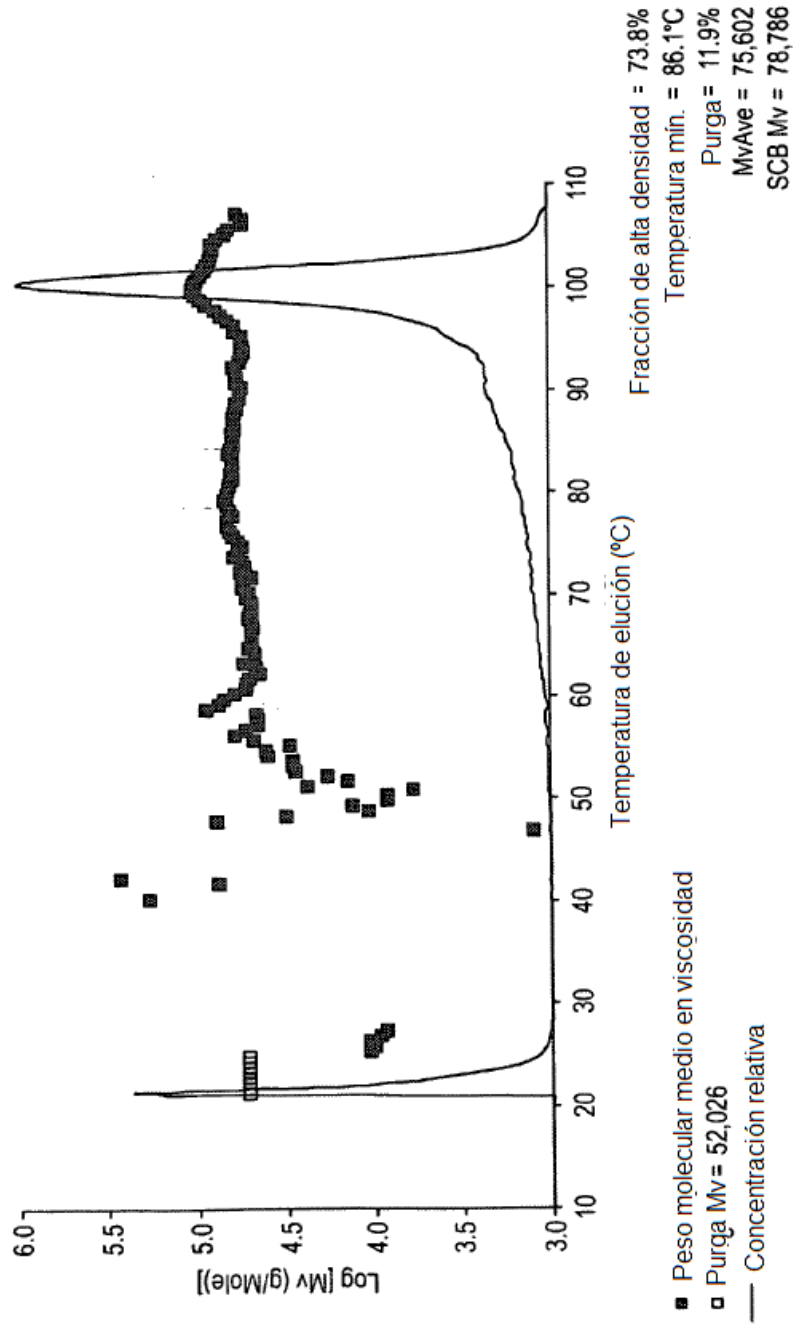
**FIG. 9**  
Muestra C454

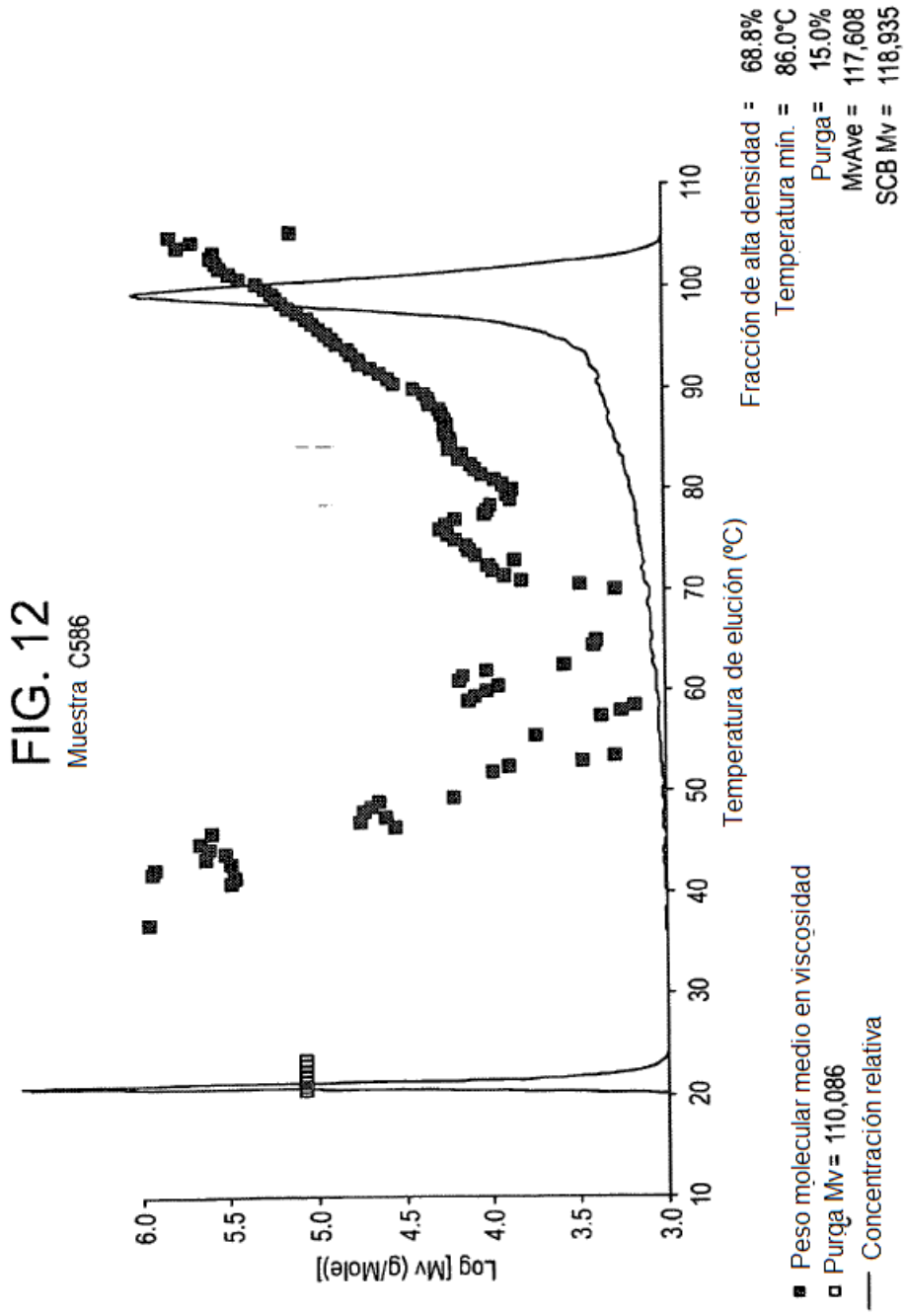


**FIG. 10**  
Muestra C510

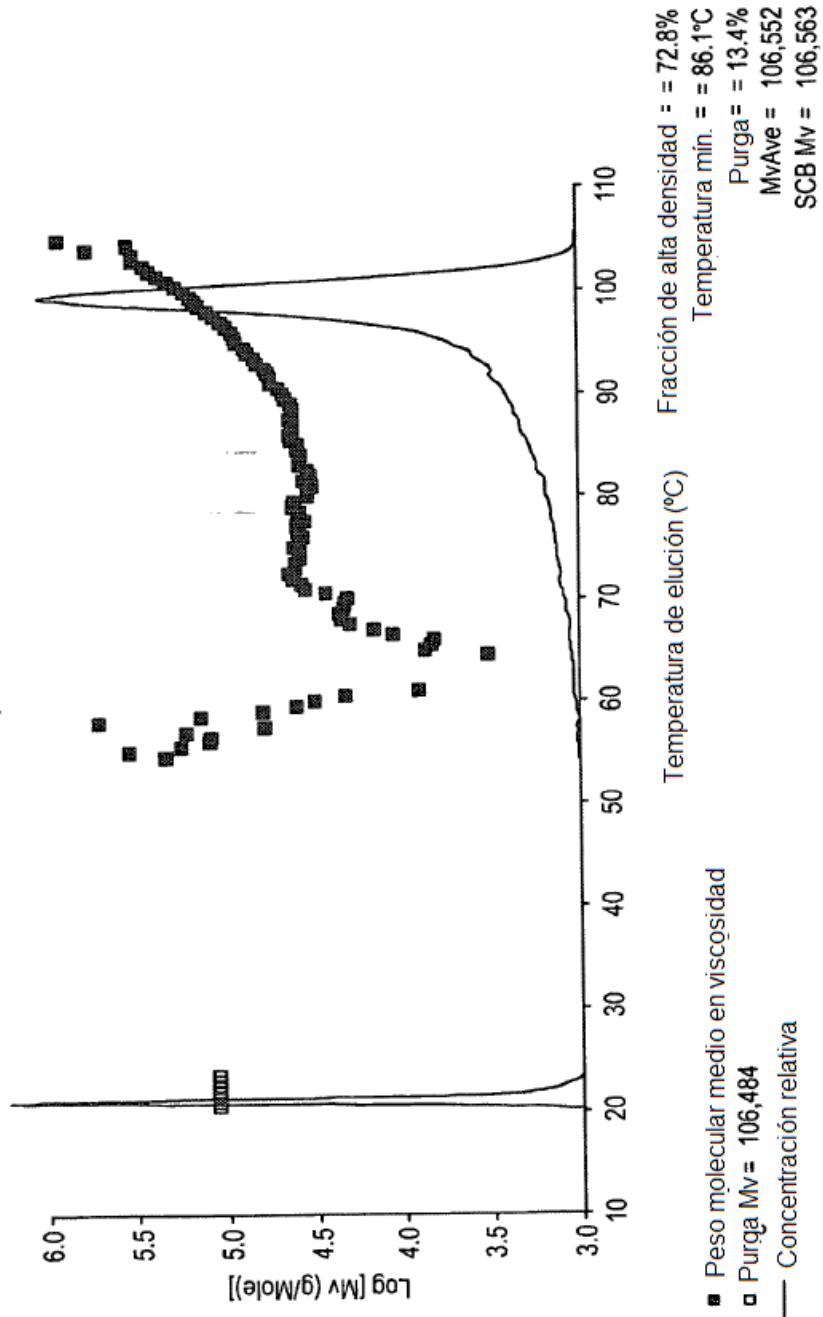


**FIG. 11**  
Muestra C512

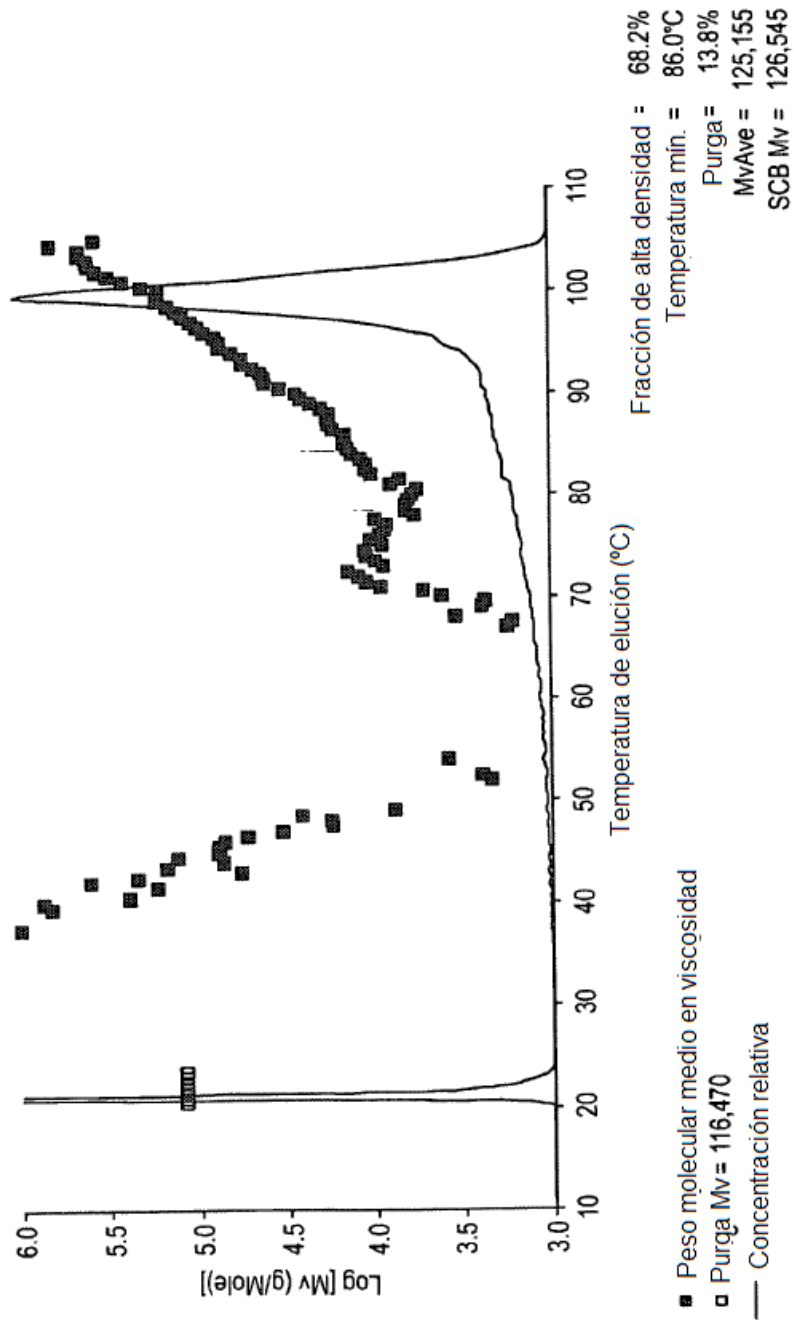




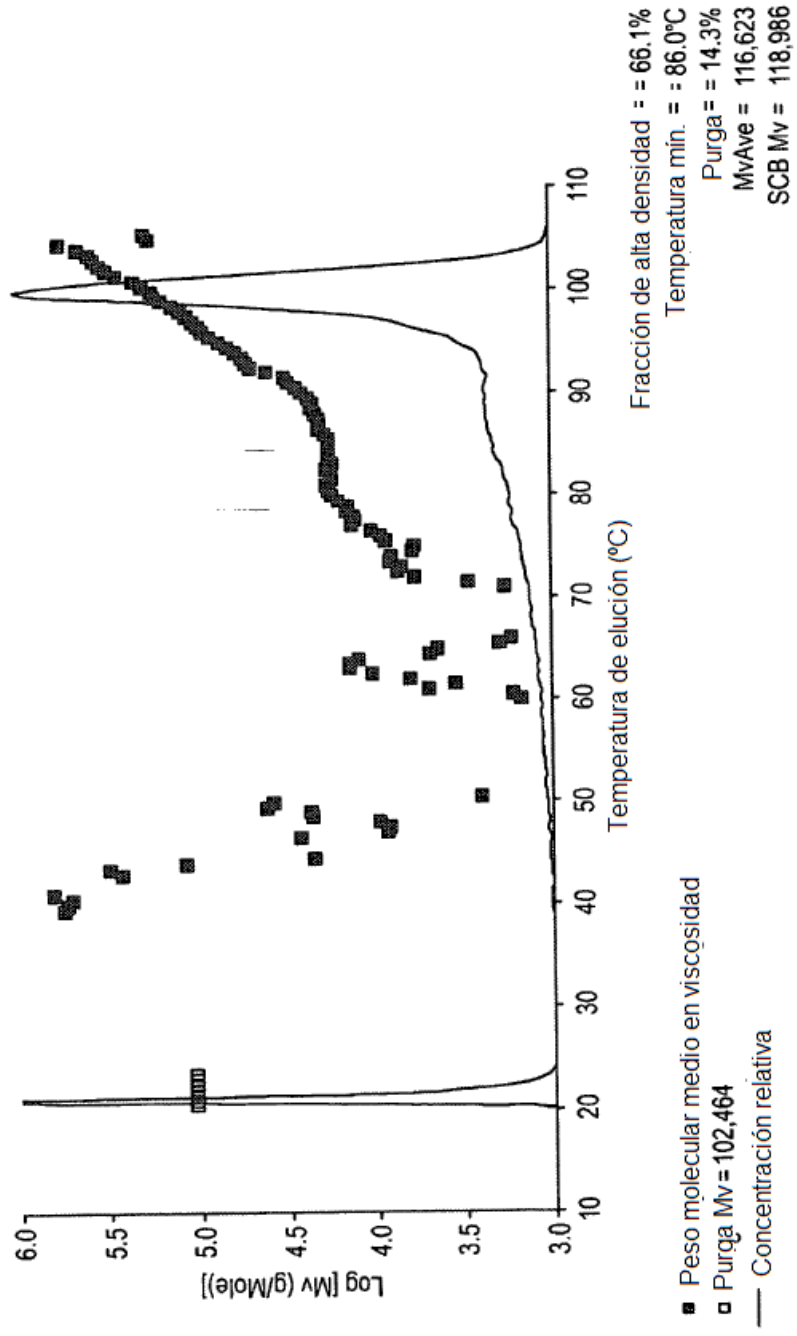
**FIG. 13**  
Muestra C587



**FIG. 14**  
Muestra C588



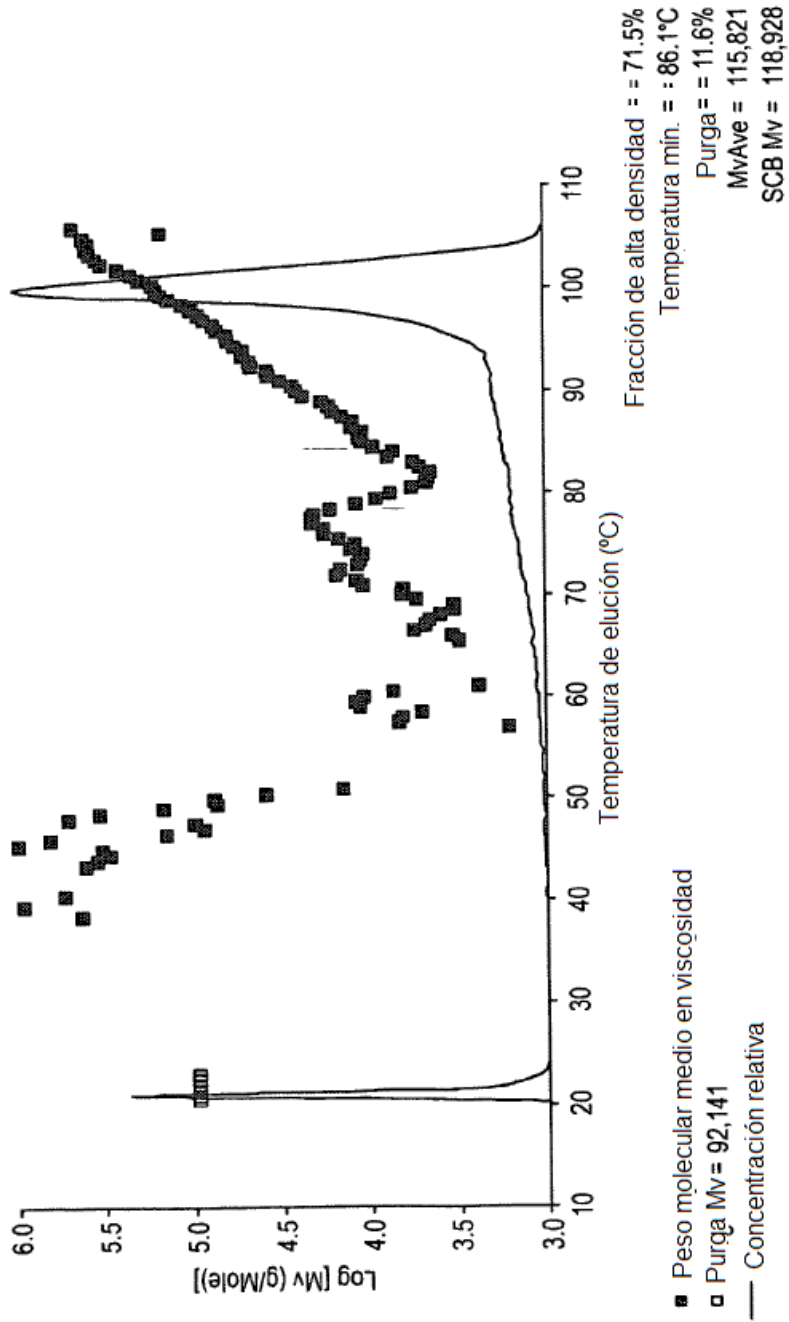
**FIG. 15**  
Muestra C589



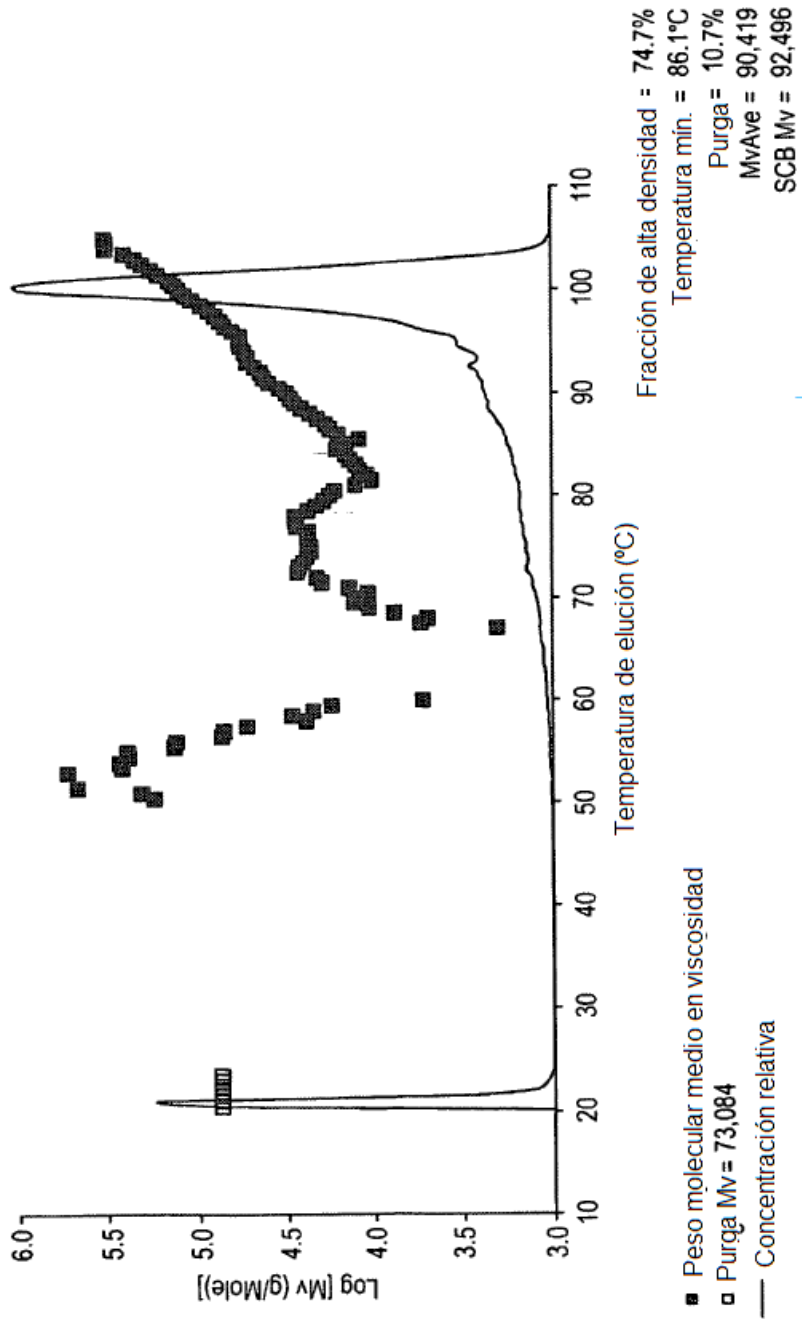


**FIG. 16**

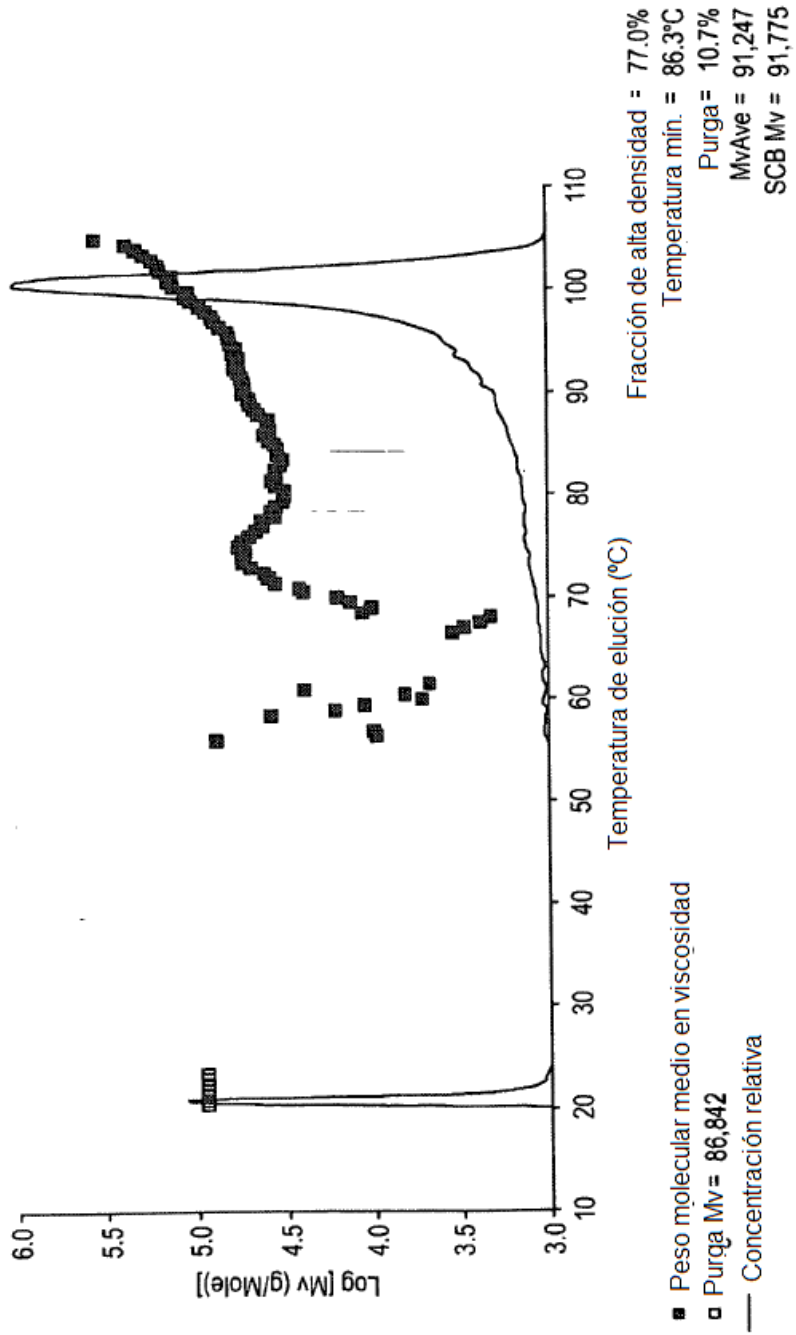
Muestra C590



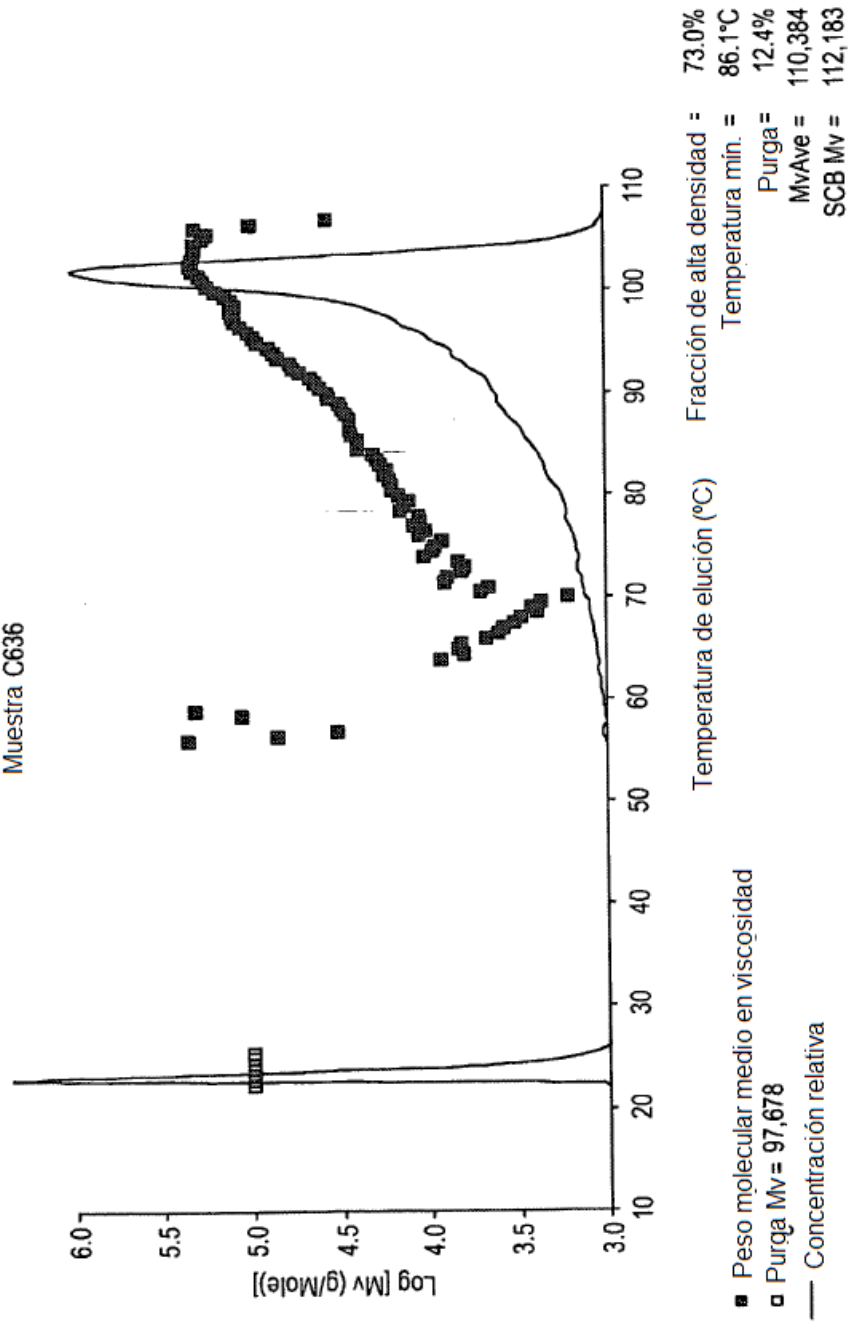
**FIG. 17**  
Muestra C591



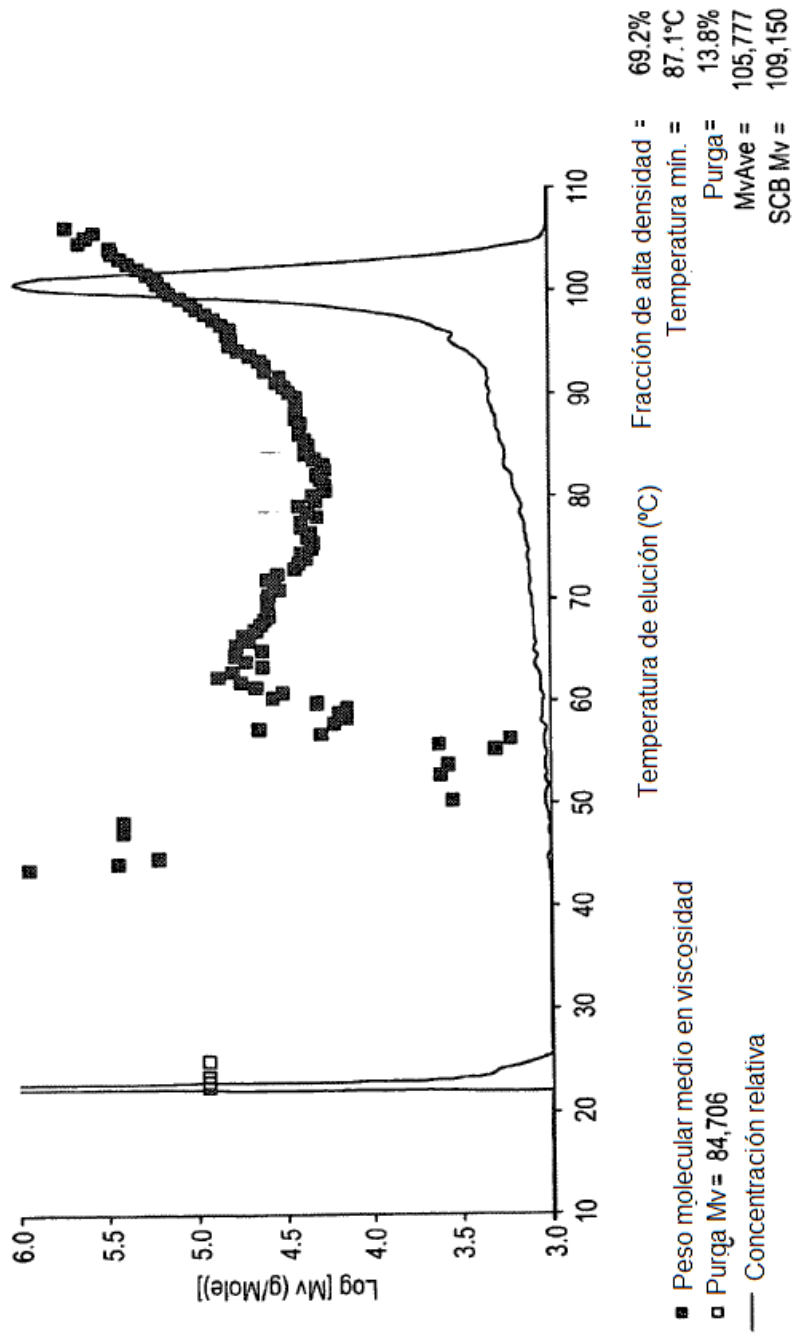
**FIG. 18**  
Muestra C592



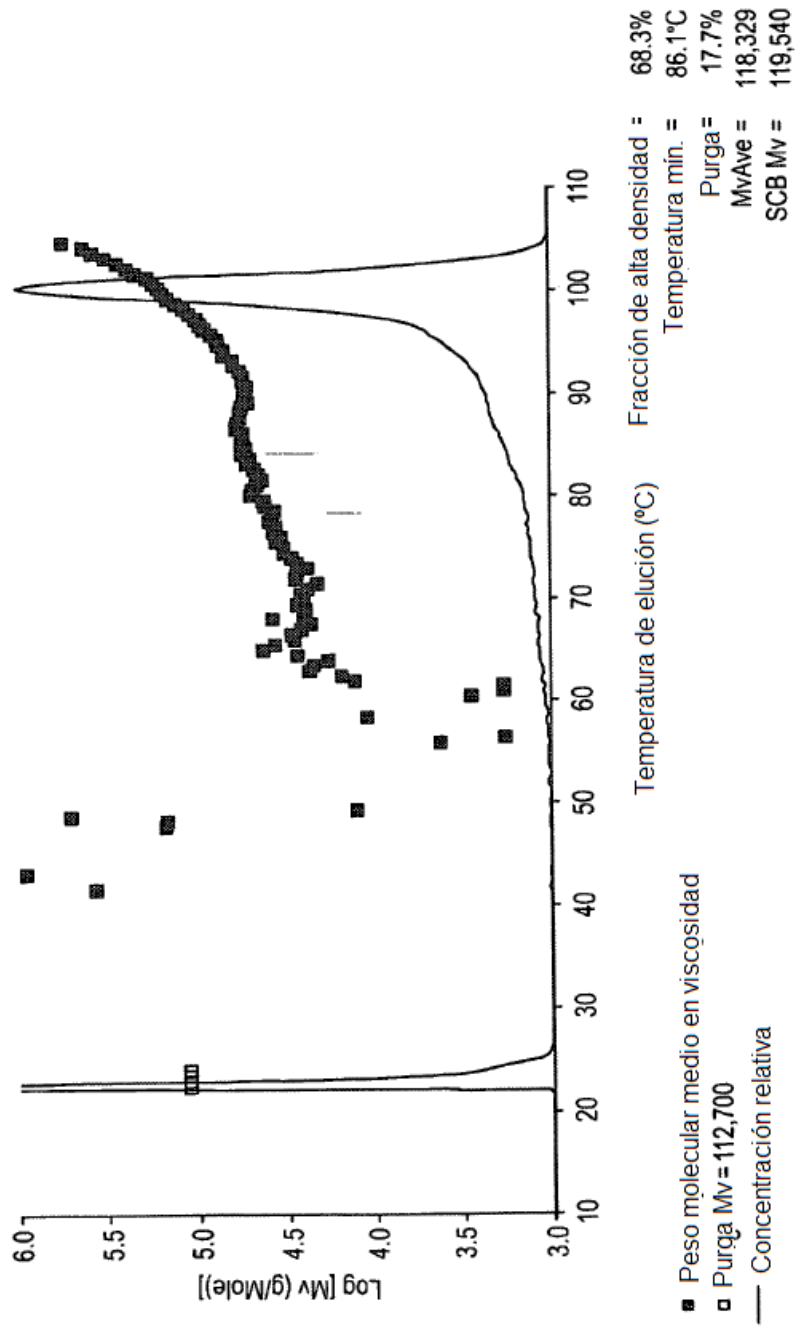
**FIG. 19**  
Muestra C636



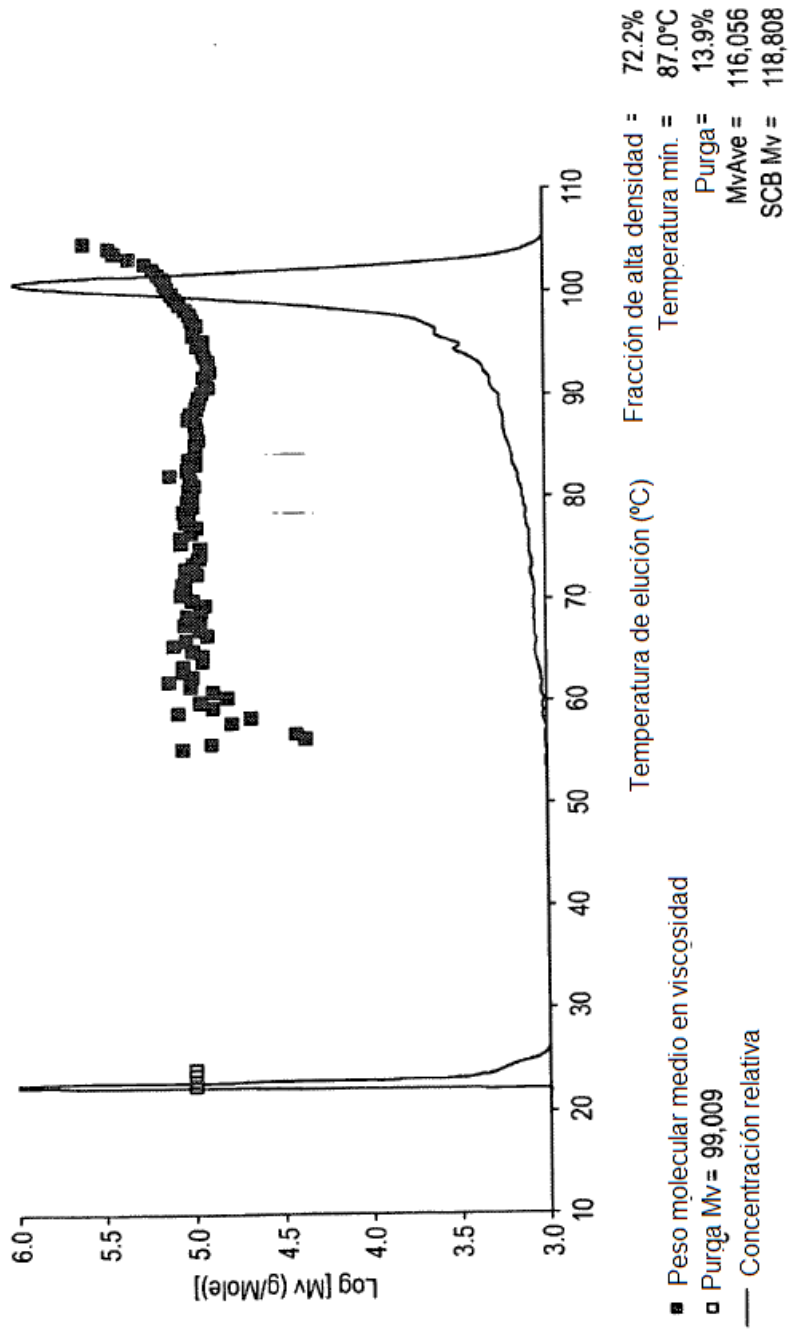
**FIG. 20**  
Muestra C916



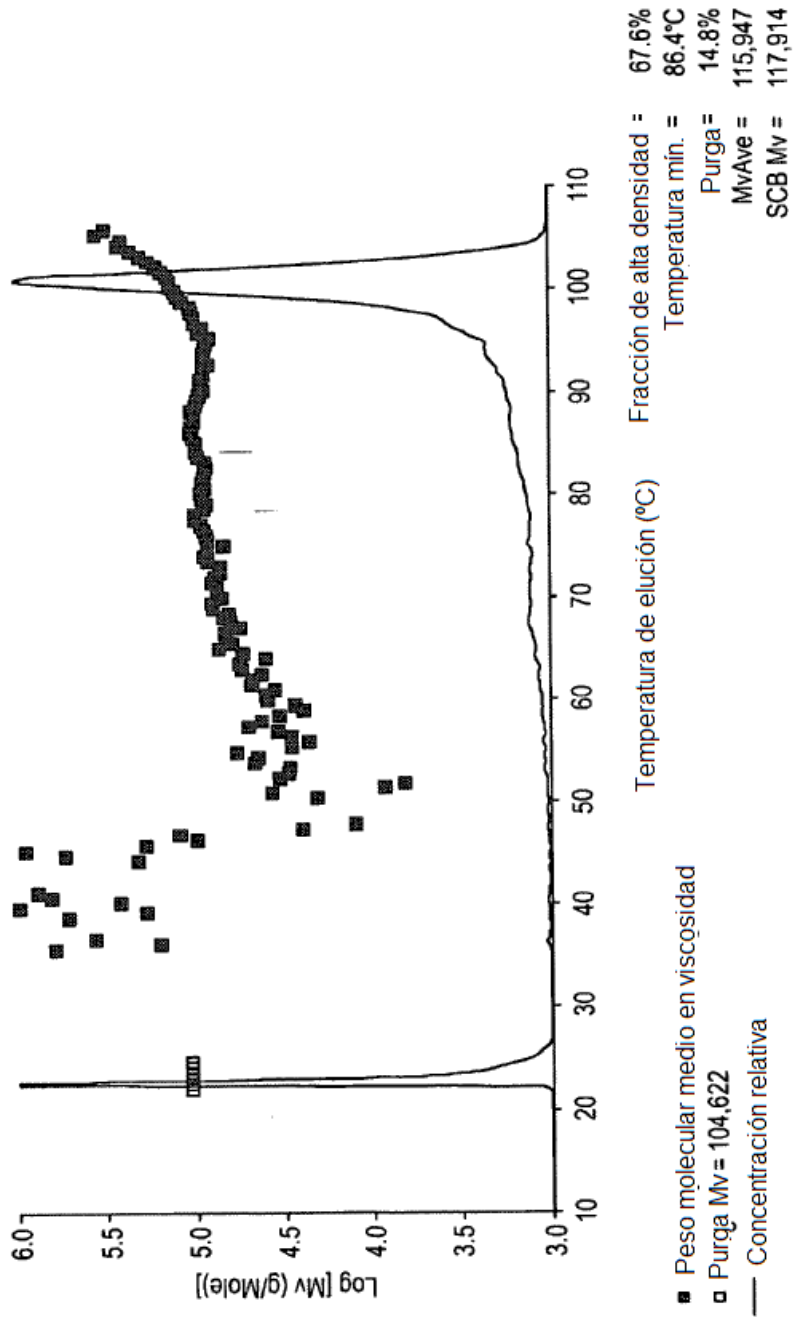
**FIG. 21**  
Muestra C918



**FIG. 22**  
Muestra C919

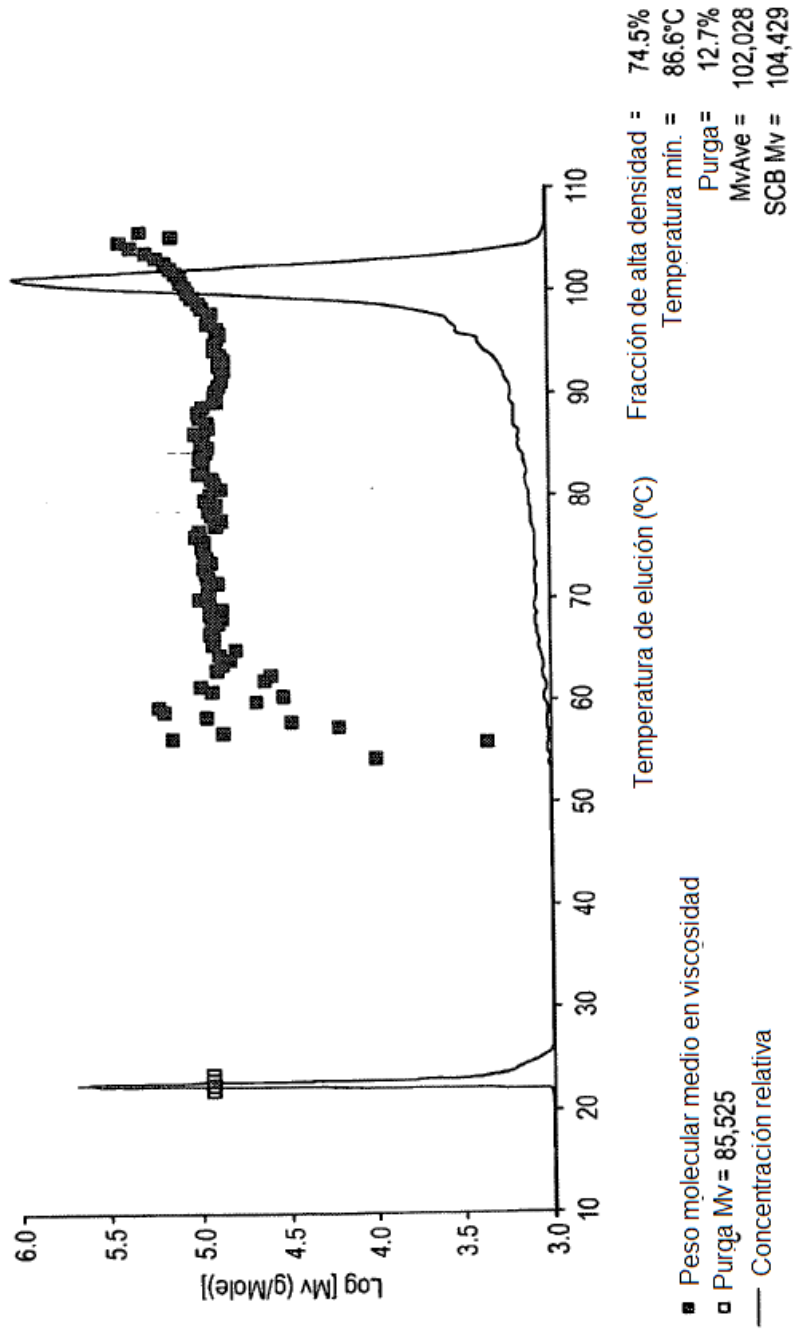


**FIG. 23**  
Muestra C920

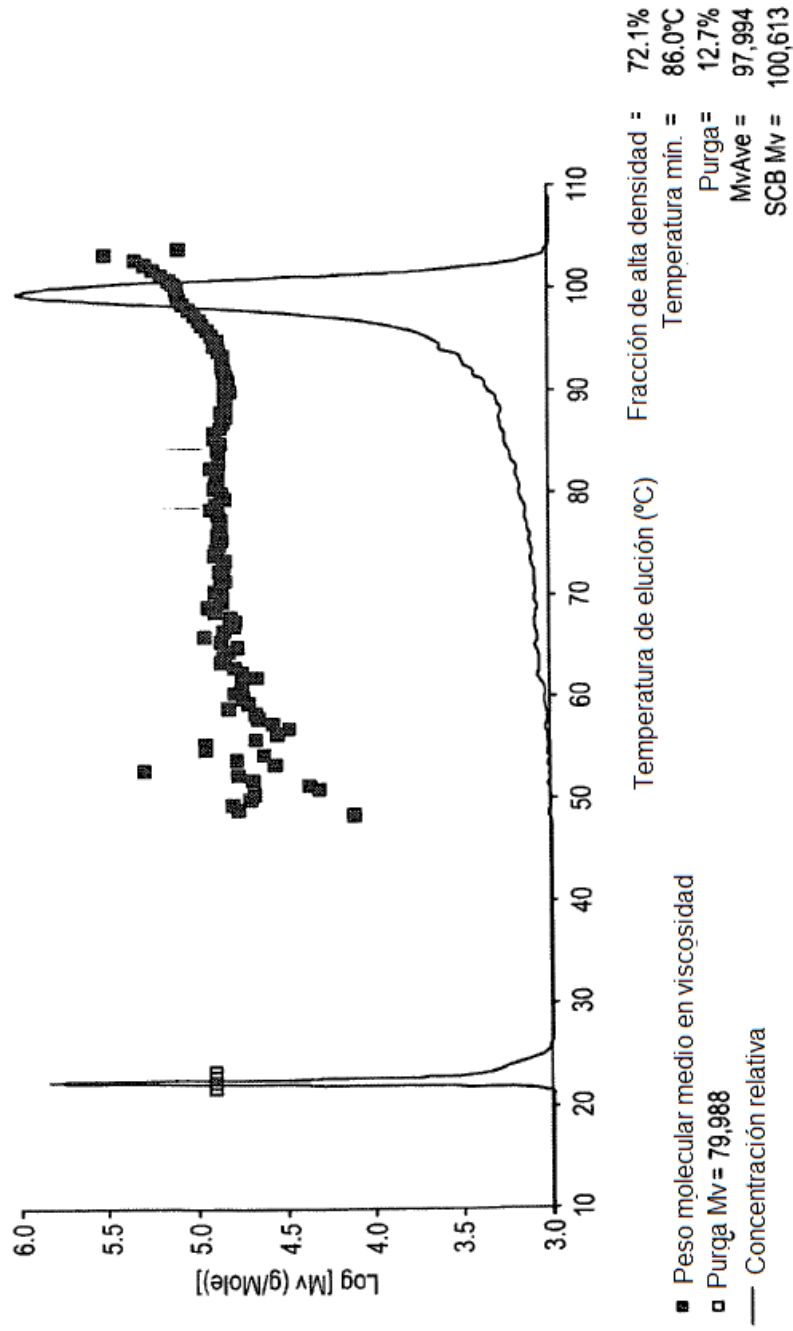




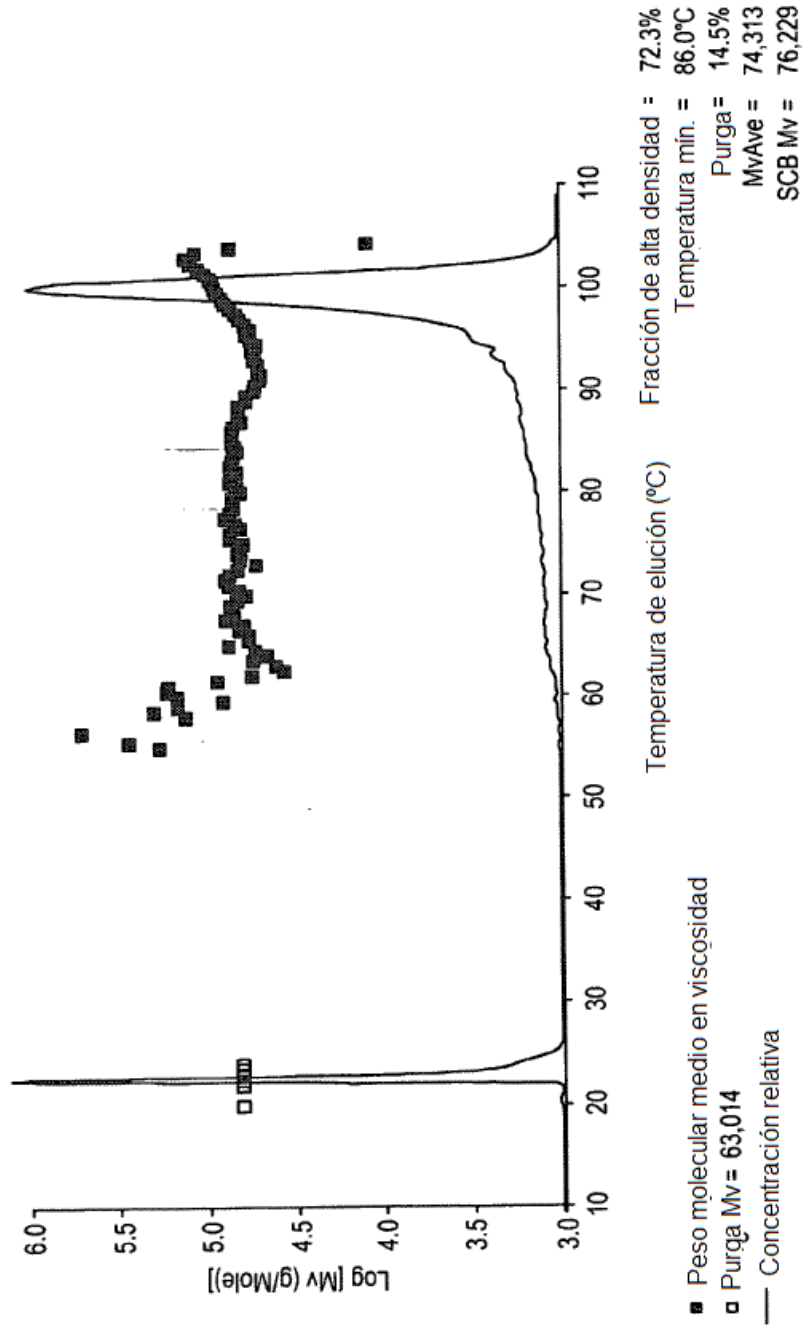
**FIG. 24**  
Muestra C921



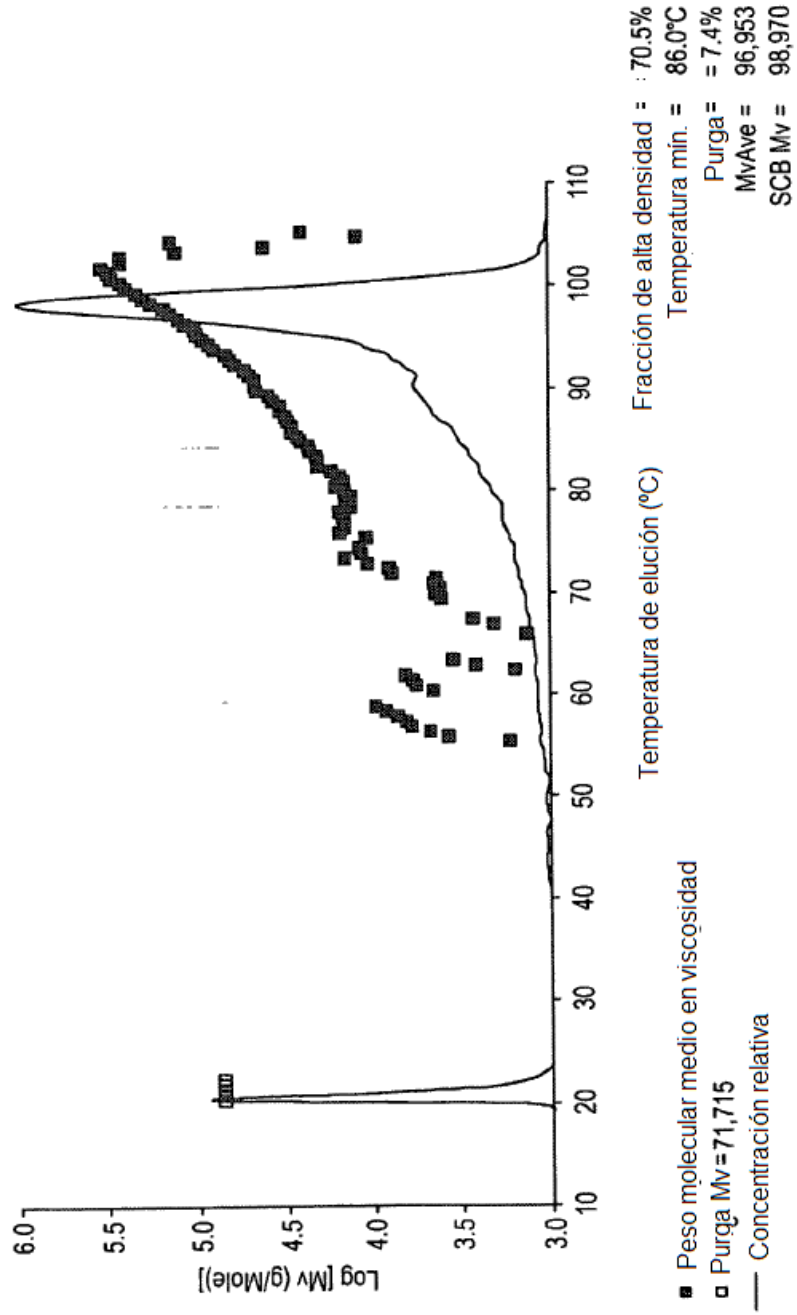
**FIG. 25**  
Muestra C923



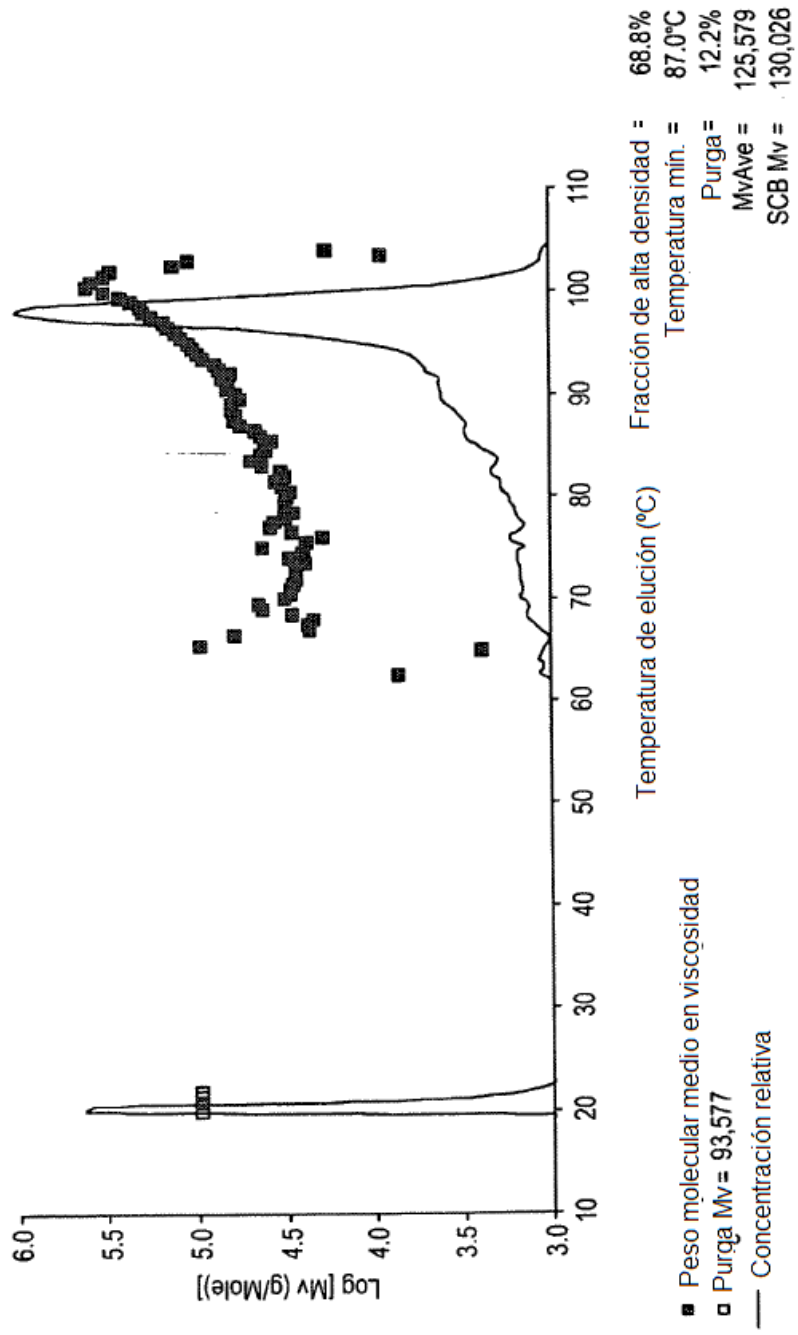
**FIG. 26**  
Muestra C924



**FIG. 27**  
Muestra Com049



**FIG. 28**  
Muestra Com769



**FIG. 29**  
Ejemplo de la invención D2-4

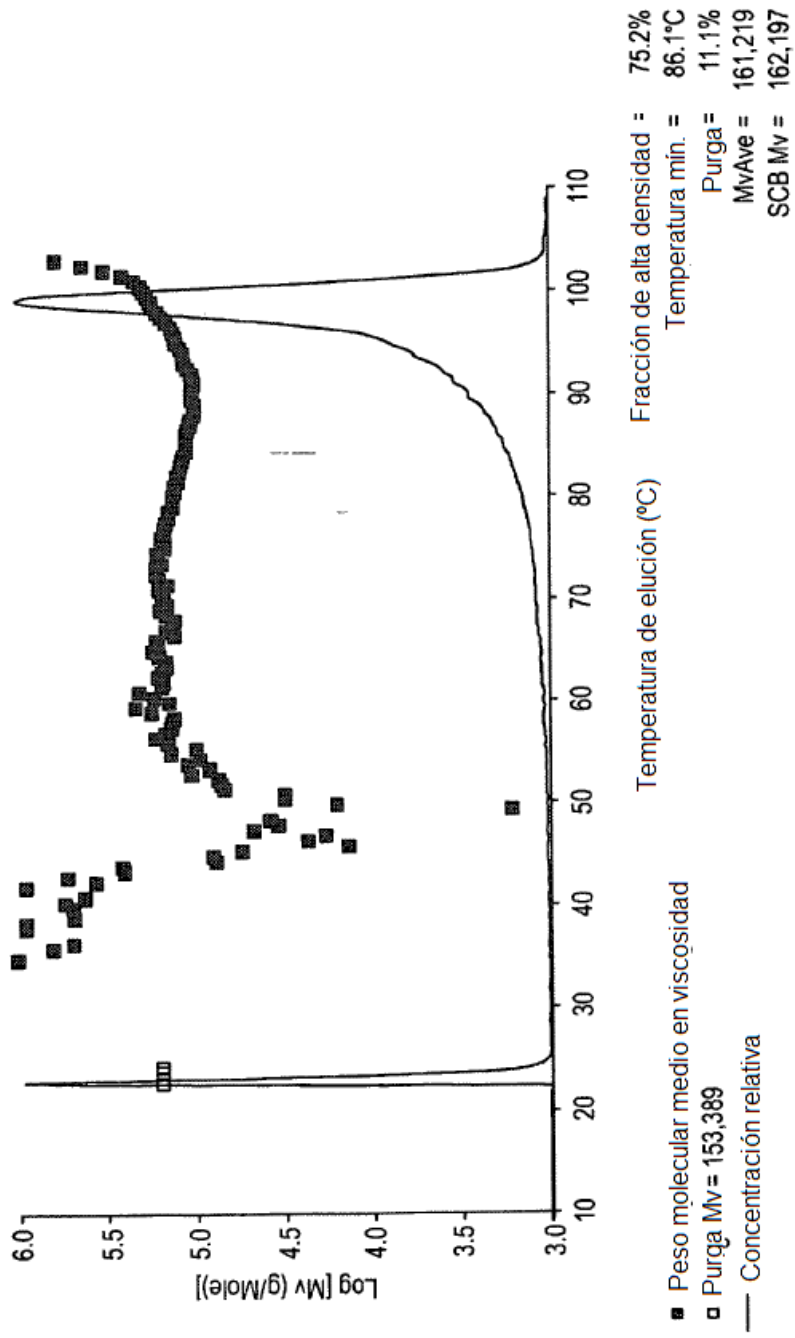


FIG. 30

Perfilometría experimental

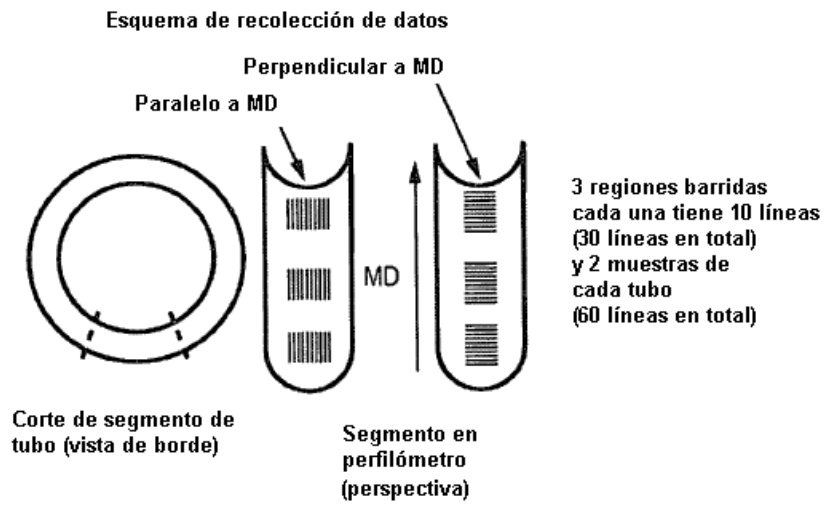


FIG. 31

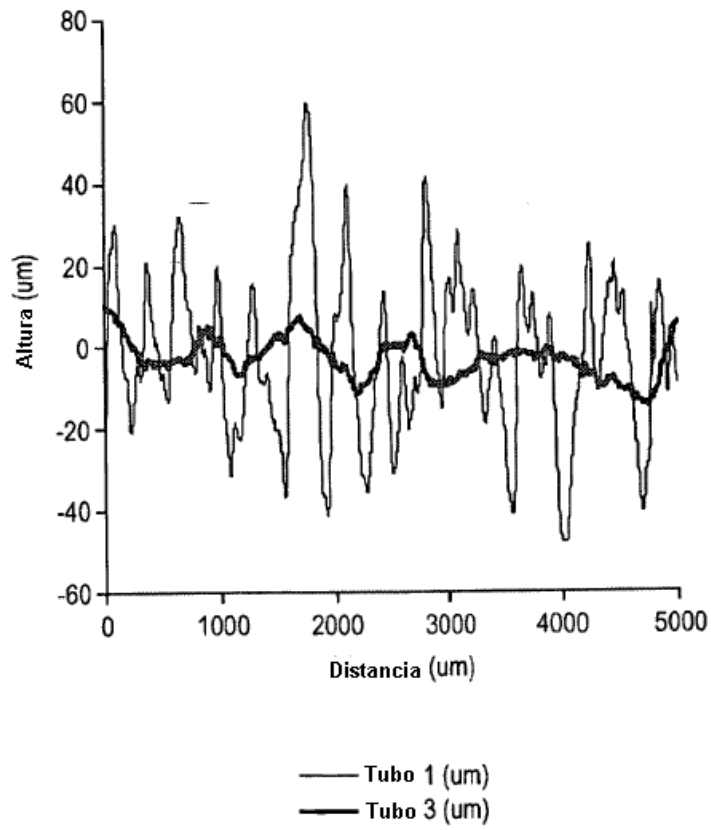




FIG. 32

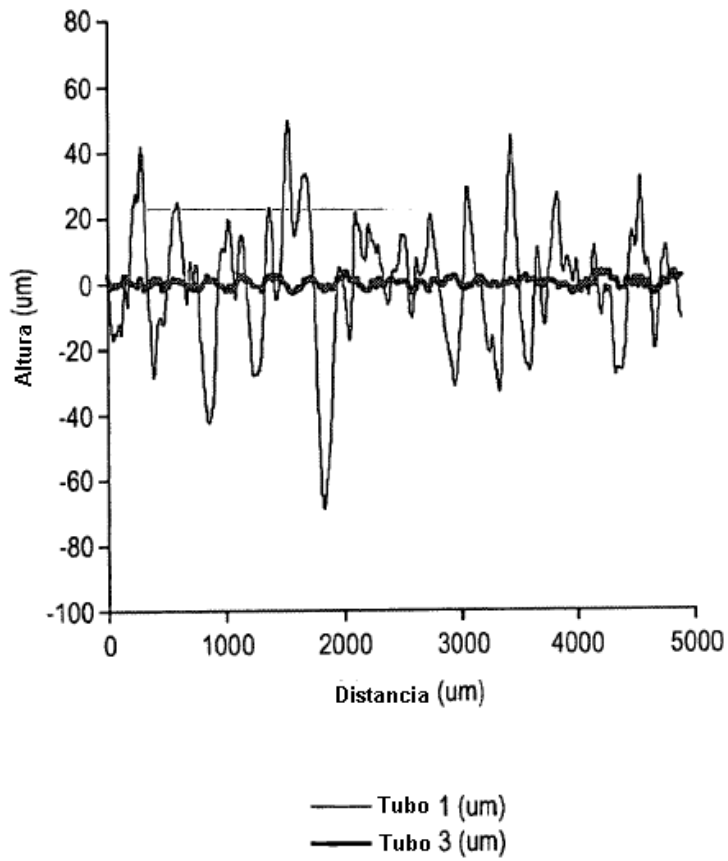


FIG. 33

