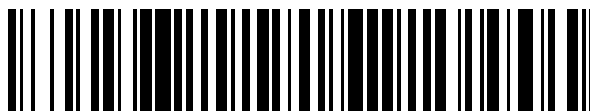


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 288**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2010** **E 10723383 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013** **EP 2393852**

54 Título: **Polímeros y composiciones a base de etileno, métodos de fabricación de los mismos y artículos preparados de los mismos**

30 Prioridad:

06.02.2009 US 150472 P

16.11.2009 US 261549 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.10.2013

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

MICHIE, WILLIAM;

HAYNE, SARAH;

PATTERSON, SARAH;

JORGENSEN, ROBERT y

WRIGHT, DALE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 427 288 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

Polímeros y composiciones a base de etileno, métodos de fabricación de los mismos y artículos preparados de los mismos

Antecedentes

- 5 Las geomembranas son láminas gruesas para uso en diversas aplicaciones como contenedor de líquidos, cubiertas para depósitos, recubrimientos para el transporte de agua, recubrimientos de vertederos controlados y tapas. Una geomembrana de LLDPE para tapas de vertederos controlados debe satisfacer los requerimientos del Instituto de Investigaciones Geosintéticas, (GRI, por sus siglas en inglés), tales como resistencia a la rotura por tracción (MPa), elongación de rotura por tracción (%) y requerimientos multi-axiales. Además, la resina se debe procesar bien, tener
10 buena resistencia a la fusión, preferiblemente sin mezcla con otras resinas y tener una realización mejorada a menor coste.

- La Publicación de Patente Internacional N° WO 2006/067180 desvela una geo-membrana, producida por extrusión de lámina plana o por extrusión de lámina soplada, con una resina bimodal que consiste en polietileno de densidad media (MDPE, por sus siglas en inglés) con una densidad de 0,925 a 0,945 g/cc. En una realización, la resina de
15 MDPE se prepara por mezcla química usando un sistema catalítico de metalloceno único en un reactor de doble bucle.

- La Patente de EE.UU. 6.355.733 desvela una mezcla que comprende un peso molecular alto, polietileno de densidad media (APM, MDPE) y un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, por sus siglas en inglés). La mezcla comprende de 20% en peso a 80% en peso de MDPE de APM. El MDPE de APM tiene una densidad de 0,92 a 0,944 g/cc, un índice de fusión MI2 de 0,01 a 0,5 dg/min y un caudal de masa fundida CMF de 50 a 300. La mezcla también comprende 20% en peso a 80% en peso de LLDPE. El LLDPE tiene una densidad dentro del intervalo de 0,90 a 0,925 g/cc y un MI2 dentro del intervalo de 0,50 a 50 dg/min. Se desvela que la mezcla proporciona películas con tenacidad y resistencia al desgarro significativamente mejoradas, comparado con MDPE o HDPE y alto módulo comparado con LLDPE.

- 25 La Publicación de Patente Internacional N° WO 2004/016688 desvela una composición de polietileno que tiene una densidad de 0,945 a 0,960 g/cc y un índice de flujo de fusión de 0,1 a 0,4. La composición es una mezcla de masa fundida de una resina de polietileno de baja densidad lineal y/o una resina de polietileno de densidad media-baja lineal y una resina de polietileno de alta densidad.

- 30 La Patente de EE.UU. 6.187.423 desvela un material de LLPDE tratado con peróxido que se puede usar como un revestimiento de geomembrana en áreas de terreno que almacenan residuos tóxicos, vertederos controlados municipales, estanques de lixiviado o suspensiones y otras aplicaciones de contenedores de terreno, así como aplicaciones que requieren un material no biodegradable, fuerte, que sea impermeable al aire y a la humedad.

- Los sistemas de irrigación han evolucionado durante los últimos 50 años de irrigación por inundación al uso aumentado de aspersores y sistemas de micro-irrigación. El principal conductor para dichos sistemas es el enfoque global sobre la conservación del agua debido a sequías, elevación de la conciencia medioambiental y una alta demanda diaria en EE.UU. de agua (miles de millones de galones cada día).

- Hay una necesidad de sistemas de microirrigación, a base de polímeros a base de etileno de coste eficaz, no mezclas post-reactor costosas o mezclas de reactor in situ y que presentan propiedades hidrostáticas y mecánicas suficientes o mejoradas. Los materiales considerados ISO típicos usados son PE 32 y PE 40, que son ambos
40 materiales a base de polietileno o la resina PE 1404 por los Métodos de Ensayo Estándar Americanos (ASTM, por sus siglas en inglés).

- Se prefiere polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) para microtubos sobre polietileno de alta densidad debido al menor módulo de flexión. El microtubo a base de LLDPE puede ser "perforado" para una manipulación eficaz y reparaciones en el campo de operación. Además, la flexibilidad de los tubos a base de LLDPE permite el
45 enrollamiento del tubo, sin problema, por toda el área irrigada. Sin embargo, se requiere que se mezclen las resinas de LLDPE típicas con polietilenos de mayor densidad para mejorar la resistencia hidrostática.

- La Patente de EE.UU. 20070273066A1 desvela una composición de polietileno de baja densidad lineal multimodal para la preparación de una tubería de presión. La composición se prepara in-situ y tiene una densidad de 910-940 kg/m³, un módulo E en el intervalo de menor que 800 MPa, una resistencia a la abrasión menor que 20 y un índice de fusión (CMF2) menor que 2 g/10 min. Este producto requiere múltiples reactores para hacer las diferentes fracciones de BPM y APM para la composición multimodal final.

- La Patente de EE.UU. 5.455.303 desvela una composición polimérica de lo siguiente: (A) una composición de poliolefina que consiste esencialmente en (i) un polietileno de baja densidad lineal y (ii) un copolímero de propileno con etileno y/o una α -olefina C4-C8, donde R es un radical alquilo que tiene 2 a 10 átomos de carbono y (B) un polietileno de baja densidad. Esta composición comprende una mezcla de las dos resinas, que se añade al coste de este producto.

La publicación de patente internacional WO 2005/097888A1 desvela una mezcla que comprende de 70 a 98 por ciento en peso de una resina de polietileno a base de cromo, basado en el peso total de la mezcla y de 2 a 30 por ciento en peso de una resina de polietileno bimodal con una densidad de desde 0,940 a 0,965 g/cc y una ESCR que es al menos 10 veces mayor que la de una resina a base de cromo de equivalente densidad y preparada con un sistema catalítico de Ziegler-Natta o con uno de metaloceno. Se desvela que la mezcla tiene resistencia a grietas de tensión ambiental mejorada y buen comportamiento de procesamiento, sin pérdida de rigidez. De nuevo, la mezcla ayuda al coste total de la resina final.

Se desvelan polímeros, mezclas y/o composiciones a base de etileno adicionales y artículos compuestos de los mismos en las Publicaciones de Patente Internacional Nos. WO 01/98409; WO 04/016688; WO 08/051824; WO 08/153586; las Publicaciones de Patente de EE.UU. Nos. 2006/0122362; 2007/0078225; 2005/0245689; 2010/0003439 y las Patentes de EE.UU. Nos. 5.221.570, 6.187.423 y 6.355.733.

Hay una necesidad de polímeros a base de etileno de coste eficaz que no son polímeros tratados con radicales libres costosos o mezclas bimodales costosas y aún presentan propiedades de fusión y propiedades mecánicas suficientes o mejoradas para aplicaciones de geomembrana. También hay una necesidad de tubos de irrigación compuestos de polímeros a base de etileno de bajo coste, no polímeros tratados costosos o mezclas post-reactor costosas o mezclas in situ y que presenten propiedades hidrostáticas y mecánicas suficientes o mejoradas para aplicaciones de microirrigación. Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

Sumario de la invención

La invención proporciona un interpolímero a base de etileno que comprende las siguientes características:

- a) una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc cuando se mide mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B;
- b) un índice de fusión (I2) de 0,1 a 0,5 g/10 min cuando se mide mediante ASTM-1238-04, 2,16 kg a 190°C y
- c) una fracción de alta densidad en una curva ATREF de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD, por sus siglas en inglés), que eluye por encima de 92°C, de mayor que 10 por ciento a menor que 28 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total
- d) una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC.

La invención también proporciona una composición que comprende un interpolímero a base de etileno que comprende las siguientes características:

- a) una densidad de 0,919 a 0,928 g/cc cuando se mide mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B;
- b) un índice de fusión (I2) de 0,1 a 0,8 g/10 min cuando se mide mediante ASTM-1238-04, 2,16 kg, a 190°C y
- c) una fracción de alta densidad en una curva ATREF de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), que eluye por encima de 92°C, de mayor que 10 por ciento a menor que 28 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total y
- d) una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC.

La invención también proporciona un tubo hueco que comprende al menos un componente compuesto de una composición que comprende un interpolímero a base de etileno que comprende las siguientes características:

- a) una densidad de 0,919 a 0,928 g/cc cuando se mide mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B;
- b) un índice de fusión (I2) de 0,1 a 0,8 g/10 min cuando se mide mediante ASTM-1238-04, 2,16 kg, a 190°C y
- c) una fracción de alta densidad en una curva ATREF de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), que eluye por encima de 92°C, de mayor que 10 por ciento a menor que 28 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total; d) una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC y

en la que el tubo presenta una base de diseño hidrostático (HDB, por sus siglas en inglés) de al menos 7 MPa (1.000-psi) a 23°C por el método de regresión ASTM D-2837.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1-8 representan cada una un perfil ATREF de una resina comparativa.

Las Figuras 9-12 representan cada una un perfil ATREF de una resina inventiva.

Las Figuras 13-14 representan cada una un perfil ATREF de una resina competitiva.

La Figura 15 representa un perfil ATREF de una resina comparativa.

La Figura 16 representa un perfil ATREF de una resina inventiva.

La Figura 17 representa los datos de "tensión circunferencial frente a tiempo de fractura" de una resina comparativa.

La Figura 18 representa los datos de "tensión circunferencial frente a tiempo de fractura" de una resina inventiva.

Descripción detallada de la invención

5 Como se discutió anteriormente, en un primer aspecto, la invención proporciona un interpolímero a base de etileno que comprende las siguientes características:

a) una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc cuando se mide mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B;

b) un índice de fusión (I2) de 0,1 a 0,5 g/10 min cuando se mide mediante ASTM-1238-04, 2,16 kg, a 190°C y

10 c) una fracción de alta densidad en una curva ATREF de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), que eluye por encima de 92°C, de mayor que 10 por ciento a menor que 28 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total y

d) una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC.

En un segundo aspecto, la invención también proporciona una composición que comprende un interpolímero a base de etileno que comprende las siguientes características:

15 a) una densidad de 0,919 a 0,928 g/cc cuando se mide mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B;

b) un índice de fusión (I2) de 0,1 a 0,8 g/10 min cuando se mide mediante ASTM-1238-04, 2,16 kg, a 190°C y

c) una fracción de alta densidad en una curva ATREF de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), que eluye por encima de 92°C, de mayor que 10 por ciento a menor que 28 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total y

20 d) una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC.

En un tercer aspecto, la invención proporciona un tubo hueco que comprende al menos un componente compuesto de una composición que comprende un interpolímero a base de etileno que comprende las siguientes características:

a) una densidad de 0,919 a 0,928 g/cc cuando se mide mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B;

25 b) un índice de fusión (I2) de 0,1 a 0,8 g/10 min cuando se mide mediante ASTM-1238-04, 2,16 kg, a 190°C y

c) una fracción de alta densidad en una curva ATREF de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), que eluye por encima de 92°C, de mayor que 10 por ciento a menor que 28 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total y d) una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC,

30 en la que el tubo presenta una base de diseño hidrostático (HDB) de al menos 7 MPa (1.000 psi) a 23°C por el método de regresión ASTM D-2837.

El área de la curva SCBD ATREF total incluye la fracción de purga, la fracción SCBD y la fracción de alta densidad.

Las siguientes realizaciones se aplican a todos los aspectos de la invención.

En una realización, el interpolímero a base de etileno se polimeriza usando un catalizador de cromo y preferiblemente un catalizador de CrO y más preferiblemente un catalizador de CrO modificado con titanio y flúor.

35 En una realización, la fracción de alta densidad eluye por encima de 92°C y por debajo de 150°C.

En una realización, la fracción de alta densidad es mayor que 12 por ciento y preferiblemente mayor que 15 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total.

En una realización, la fracción de alta densidad es menor que, o igual a, 26 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total.

40 En una realización, la fracción de alta densidad es mayor que 12 por ciento a menor que 26 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total y preferiblemente mayor que 15 por ciento a menor que 23 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total.

45 En una realización, el interpolímero presenta un perfil SCBD (con respecto a la fracción de alta densidad y la fracción SCBD) que presenta una fracción de alta densidad de altura de pico mayor que, o igual a (y preferiblemente mayor que), la altura de pico (altura de pico máxima o altura de pico a intensidad máxima) de la fracción SCBD y el perfil

presenta distinta bimodalidad a temperaturas mayores que la temperatura del pico de la fracción de purga (que eluye desde alrededor de 35°C-30°C y menos) y donde la fracción SCBD eluye antes de (a temperaturas inferiores) la fracción de alta densidad. Aquí, distinta bimodalidad significa que la altura de pico a intensidad máxima de la fracción SCBD es mayor que, o igual a, 85 por ciento, preferiblemente mayor que, o igual a, 90 por ciento de la altura de pico a intensidad máxima de la fracción de densidad alta. En una realización más, la fracción SCBD empieza a eluir a una temperatura menor que 40°C, preferiblemente menor que 35°C.

En una realización, el interpolímero presenta un perfil SCBD (con respecto a la fracción de densidad alta y la fracción SCBD) que presenta una fracción de alta densidad de altura de pico mayor que, o igual a, (y preferiblemente mayor que) la altura de pico (altura de pico máxima) de la fracción SCBD y el perfil presenta distinta bimodalidad a temperaturas mayores que la temperatura del pico de la fracción de purga (que eluye desde alrededor de 35°C-30°C y menos) y donde la fracción SCBD eluye antes de (a temperaturas inferiores) la fracción de alta densidad. Aquí, distinta bimodalidad significa que la altura de pico a intensidad máxima de la fracción SCBD es mayor que, o igual a, 75 por ciento, preferiblemente mayor que, o igual a, 80 por ciento de la altura de pico a intensidad máxima de la fracción de densidad alta. En una realización más, la fracción SCBD empieza a eluir a una temperatura menor que 40°C, preferiblemente menor que 35°C.

En una realización, el interpolímero presenta una curva SCBD que presenta una fracción de alta densidad de mayor altura de pico que la altura de pico de la fracción SCBD y la curva SCBD presenta distinta bimodalidad a temperaturas mayores que la temperatura del pico de la fracción de purga (de 35°C a 105°C), donde la fracción de alta densidad eluye en el intervalo de 92°C a 105°C y la fracción SCBD eluye en el intervalo de 80°C a 91°C. Aquí distinta bimodalidad significa que el valor mínimo relativo entre el pico de la fracción de alta densidad y el pico SCBD es mayor que, o igual a, 90 por ciento de la altura de pico de la fracción de densidad alta.

En una realización, el interpolímero presenta una curva SCBD que presenta una fracción de alta densidad de mayor altura de pico que la altura de pico de la fracción SCBD y la curva SCBD presenta distinta bimodalidad a temperaturas mayores que la temperatura del pico de la fracción de purga (de 35°C a 105°C), donde la fracción de alta densidad eluye en el intervalo de 92°C a 105°C y la fracción SCBD eluye en el intervalo de 80°C a 91°C. Aquí, distinta bimodalidad significa que el valor mínimo relativo entre el pico de la fracción de alta densidad y el pico SCBD es mayor que, o igual a, 80 por ciento de la altura de pico de la fracción de densidad alta.

En una realización, el interpolímero a base de etileno es un interpolímero lineal.

En una realización, el interpolímero a base de etileno es un interpolímero lineal heterogéneamente ramificado.

En una realización, el interpolímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En una realización más, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en α -olefinas C6 a C10. En una realización más, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en: 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno, preferiblemente 1-hexeno y 1-octeno y más preferiblemente 1-hexeno.

El interpolímero presenta una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC.

En una realización, el interpolímero presenta una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, menor que, o igual a, 20, preferiblemente menor que, o igual a, 15, cuando se determina por GPC.

En una realización, el interpolímero presenta una distribución de peso molecular (Mp/Mn), preferiblemente de 12 a 15, cuando se determina por GPC convencional.

En una realización, el interpolímero presenta una Mp/Mn, mediante GPC convencional, de "mayor que 11" a 14,5.

En una realización, el interpolímero presenta un peso molecular medio Z absoluto, Mz, mayor que 640.000 y un peso molecular medio Z+1 absoluto, Mz+1 mayor que 3.000.000 g/mol, cuando se determina por GPC.

En una realización, el interpolímero presenta un peso molecular medio Z absoluto, Mz, mayor que 680.000 g/mol, preferiblemente mayor que 720.000 g/mol y un peso molecular medio Z+1 absoluto, Mz+1, mayor que 3.500.000 g/mol, preferiblemente mayor que 4.000.000 g/mol, cuando se determina por GPC.

En una realización, el interpolímero presenta una relación Mz/Mp absoluta mayor que 5,9 y una relación Mz+1/Mp absoluta mayor que 30, cuando se determina por GPC.

En una realización, el interpolímero presenta una relación Mz/Mp absoluta mayor que 5,9 y una relación Mz+1/Mp absoluta mayor que 33, preferiblemente mayor que 35, cuando se determina por GPC.

En una realización, el interpolímero presenta una relación I21/I2 mayor que, o igual a, 50, preferiblemente mayor que, o igual a, 55, más preferiblemente mayor que, o igual a, 60.

En una realización, el interpolímero presenta una relación I21/I2 mayor que, o igual a, 70, preferiblemente mayor que, o igual a, 75, más preferiblemente mayor que, o igual a, 80.

- En una realización, el interpolímero presenta una relación I_{21}/I_2 mayor que, o igual a, 80, preferiblemente mayor que, o igual a, 90, más preferiblemente mayor que, o igual a, 95.
- En una realización, el interpolímero presenta una relación I_{21}/I_2 menor que, o igual a, 150, preferiblemente menor que, o igual a, 130, más preferiblemente menor que, o igual a, 120.
- 5 En una realización, el interpolímero presenta una relación I_{21}/I_2 menor que, o igual a, 120, preferiblemente menor que, o igual a, 110 y más preferiblemente menor que, o igual a, 100.
- En una realización, el interpolímero presenta una relación I_{21}/I_2 de 50 a 120, preferiblemente de 55 a 110 y más preferiblemente de 60 a 100.
- 10 En una realización, el interpolímero presenta una relación I_{21}/I_2 de 80 a 150, preferiblemente de 90 a 130 y más preferiblemente de 95 a 120.
- En una realización, el interpolímero presenta una relación I_{10}/I_2 mayor que, o igual a, 10, preferiblemente mayor que, o igual a, 15.
- En una realización, el interpolímero presenta una relación I_{10}/I_2 menor que, o igual a, 30, preferiblemente menor que, o igual a, 25.
- 15 En una realización, el interpolímero presenta una relación I_{10}/I_2 de 10 a 30, preferiblemente de 15 a 25.
- En una realización, el interpolímero presenta una relación I_5/I_2 mayor que, o igual a, 3, preferiblemente mayor que, o igual a, 4.
- En una realización, el interpolímero presenta una relación I_5/I_2 menor que, o igual a, 10, preferiblemente menor que, o igual a, 7.
- 20 En una realización, el interpolímero presenta una relación I_5/I_2 de 3 a 10, preferiblemente de 4 a 7 y más preferiblemente de 4 a 6.
- En una realización, el interpolímero presenta una razón de viscosidad ($\eta_{0,01}/\eta_{100}$) mayor que, o igual a, 44, preferiblemente mayor que, o igual a, 50, más preferiblemente mayor que, o igual a, 55 e incluso más preferiblemente mayor que, o igual a, 60.
- 25 En una realización, el interpolímero presenta una razón de viscosidad ($\eta_{0,01}/\eta_{100}$) de 40 a 80, preferiblemente de 45 a 75.
- En una realización, el interpolímero presenta un módulo de flexión de 420 MPa a 700 MPa (60.000 psi a 100.000 psi).
- 30 En una realización, el interpolímero presenta una razón de viscosidad ($\eta_{0,01}/\eta_{100}$) mayor que 44, preferiblemente mayor que, o igual a, 50, más preferiblemente mayor que, o igual a, 55 e incluso más preferiblemente mayor que, o igual a, 60 y un módulo de flexión de 420 MPa a 700 MPa (60.000 psi a 100.000 psi).
- En una realización, el interpolímero presenta una razón de tan delta ($\tan \delta_{0,01 \text{ rad}}/\tan \delta_{100 \text{ rad}}$) de 2,5 a 3,2.
- En una realización, el interpolímero presenta una temperatura de fusión, T_f , de 115°C a 130°C, preferiblemente de 120°C a 125°C, cuando se determina por DSC.
- 35 En una realización, el interpolímero presenta una temperatura de cristalización, T_c , de 105°C a 120°C, preferiblemente de 108°C a 115°C, cuando se determina por DSC.
- En una realización, el interpolímero presenta calor de fusión de 140 J/g a 165 J/g, preferiblemente de 144 J/g a 165 J/g, cuando se determina por DSC.
- 40 En una realización, el interpolímero presenta calor de cristalización de 148 J/g a 162 J/g, preferiblemente de 150 J/g a 162 J/g, cuando se determina por DSC.
- El interpolímero a base de etileno no se forma por un procedimiento de modificación por radicales libres, tal como, por ejemplo, un procedimiento de modificación de peróxidos.
- El interpolímero a base de etileno no se forma por una mezcla de reacción in situ de dos o más polímeros y no está compuesto de una mezcla post-reactor de dos o más polímeros.
- 45 El interpolímero a base de etileno no se 1) forma por un procedimiento de modificación por radicales libres, tal como, por ejemplo, un procedimiento de modificación de peróxidos y/o no se 2) forma por una mezcla de reacción in situ de dos o más polímeros o de una mezcla post-reactor de dos o más polímeros.

Un interpolímero inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

La invención también proporciona una composición que comprende un interpolímero inventivo.

5 Una composición inventiva puede comprender además uno o más aditivos. En una realización, uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en: estabilizantes a la luz, aminas impedidas, fenoles impedidos, desactivantes de metal, absorbedores UV, fosfitos, neutralizantes de ácido, agentes auxiliares de elaboración, lubricantes, aditivos anti-bloqueo, aditivos anti-deslizantes, aditivos antiestáticos, aditivos antimicrobianos, agentes formadores de burbujas químicos, colorantes, cargas y combinaciones de los mismos.

10 En una realización, una composición inventiva comprende más de 80 por ciento en peso, preferiblemente más de 90 por ciento en peso y más preferiblemente más de 95 por ciento en peso, del interpolímero a base de etileno, basado en el peso total de la composición.

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

15 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente compuesto de un interpolímero inventivo.

La invención también proporciona un artículo compuesto de un interpolímero inventivo.

La invención también proporciona un artículo compuesto de una composición inventiva.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente compuesto de una composición inventiva.

20 En una realización, el artículo presenta un porcentaje de elongación mayor que, o igual a, 700 por ciento, preferiblemente mayor que, o igual a, 720 por ciento y más preferiblemente mayor que 745 por ciento y lo más preferiblemente mayor que 770 por ciento cuando se determina por ASTM D-638-03, a 23°C, usando una muestra de tipo IV hecha de una placa moldeada por compresión según ASTM D-4703-00, Anexos A1-A7 y procedimiento C para el tipo de resina apropiado, basado en su densidad según la sección del Anexo A 1.5.6.3. El índice de tracción fue 5,08 cm (dos pulgadas) por minuto.

En una realización, el artículo es una lámina. En una realización más, el espesor de la lámina es de 254 µm a 5.080 µm (10 milipulg. a 200 milipulg.), preferiblemente de 508 µm a 3.810 µm (20 milipulg. a 150 milipulg.). En otra realización, el espesor de la lámina es mayor que, o igual a, 1.016 µm (40 milipulg.).

30 En una realización, la lámina presenta un porcentaje de elongación mayor que, o igual a, 800 por ciento, preferiblemente mayor que, o igual a 820 por ciento y más preferiblemente mayor que 845 por ciento y lo más preferiblemente mayor que 870 por ciento, en las direcciones tanto DM como DT en la lámina, cuando se determina por ensayo de tracción ASTM D-6693 usando una muestra de tipo IV por ASTM D-638. Se define la DM como la dirección de la máquina en la lámina y DT es la dirección transversal de la lámina, a veces denominada la dirección cruzada.

35 En una realización, el artículo es una geomembrana. En una realización más, el espesor de la geomembrana es de 508 µm a 3.048 µm (20 milipulg. a 120 milipulg.). En otra realización, el espesor de la geomembrana es mayor que, o igual a, 1.016 µm (40 milipulg.).

40 En una realización, la geomembrana presenta un porcentaje de elongación mayor que, o igual a, 800 por ciento, preferiblemente mayor que, o igual a 820 por ciento y más preferiblemente mayor que 845 por ciento y lo más preferiblemente mayor que 870 por ciento, en las direcciones tanto DM como DT en la geomembrana, cuando se determina por el ensayo de tracción ASTM D-6693 usando una muestra de tipo IV por ASTM D-638. Se define DM como la dirección de la máquina en la geomembrana y DT es la dirección transversal de la geomembrana, a veces denominada la dirección cruzada.

En una realización, el artículo es un artículo moldeado por soplado:

45 En una realización, el artículo es un artículo moldeado por inyección.

En una realización, el artículo es una tubería.

Un artículo inventivo puede comprender una combinación de dos realizaciones más como se describe en la presente memoria.

50 Se ha descubierto que los interpolímeros a base de etileno de baja densidad lineales, preferiblemente preparados con un catalizador de cromo y con ciertas características ATREF y cierto índice de fusión (I2) y densidad, presentan procesabilidad aumentada y una resistencia a la fusión sorprendentemente excelente. Estas propiedades se

consiguen sin la necesidad de mezclar dichos interpolímeros de manera química o de manera física o reticular o modificar de manera química dichos interpolímeros. Estos interpolímeros son en particular adecuados para aplicaciones de geomembrana (por ej., tapas de vertederos controlados, revestimientos de estanques). Además, las láminas compuestas de los interpolímeros inventivos presentan una realización de tracción excelente y estas propiedades se observan con interpolímeros que contienen menor incorporación de comonomeros.

En una realización del tercer aspecto de la invención, el tubo presenta un HDB de 7 MPa (1.000 psi) a 23°C para la Tensión Hidrostática a Largo Plazo (LTHS, por sus siglas en inglés) a 100.000 horas (11,42 años).

En una realización del tercer aspecto de la invención, el tubo presenta una LTHS mayor que, o igual a, 6,72 MPa (960 psi).

En una realización del tercer aspecto de la invención, el tubo presenta una LTHS menor que, o igual a, 8,4 MPa (1.200 psi).

En una realización del tercer aspecto de la invención, el tubo hueco se selecciona del grupo que consiste en tubos flexibles, tuberías, mangueras, tubos internos, tubos de goteo y tubos de microirrigación.

En una realización del tercer aspecto de la invención, el tubo es una tubería.

En una realización del tercer aspecto de la invención, el tubo es un tubo de microirrigación.

En una realización del tercer aspecto de la invención, el tubo es un tubo de goteo.

En una realización del tercer aspecto de la invención, el espesor de los tubos es de preferiblemente de 762 µm a 1.778 µm (3 milipulg., a 70 milipulg.), más preferiblemente de 127 µm a 1.651 µm (5 milipulg., a 65 milipulg.), y lo más preferiblemente de 254 µm a 1.524 µm (10 milipulg., a 60 milipulg.). En otra realización, el espesor de los tubos es mayor que, o igual a 76,2 µm (3 milipulg.), preferiblemente mayor que, o igual a, 127 µm (5 milipulg.).

Un tubo hueco inventivo puede comprender una combinación de dos realizaciones más, como se describe en la presente memoria.

Se ha descubierto que los tubos compuestos de interpolímeros a base de etileno de baja densidad lineales que presentan ciertas características ATREF y una combinación seleccionada de índice de fusión (I2) y densidad, presentan realización hidrostática mejorada, sin la necesidad de mezclar estos interpolímeros con otros polímeros. Estos interpolímeros se preparan preferiblemente con un catalizador de cromo. Estos tubos son en particular adecuados para aplicaciones de tubos de microirrigación.

Interpolímero a base de etileno

El interpolímero a base de etileno presenta una densidad mayor que, o igual a, 0,910 g/cc, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,915 g/cc y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,918 g/cc (1 cc = 1 cm³). En otra realización, el interpolímero a base de etileno presenta una densidad menor que, o igual a, 0,930 g/cc, preferiblemente menor que, o igual a, 0,928 g/cc y más preferiblemente menor que, o igual a 0,927 g/cc. En otra realización, la densidad del interpolímero a base de etileno está en el intervalo de 0,910 a 0,930 g/cc y preferiblemente en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cc y lo más preferiblemente intervalo de 0,919 a 0,923 g/cc.

En una realización, el interpolímero a base de etileno presenta una densidad mayor que, o igual a, 0,919 g/cc, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,9195 g/cc y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,920 g/cc. En otra realización, el interpolímero a base de etileno presenta una densidad menor que, o igual a, 0,928 g/cc, preferiblemente menor que, o igual a, 0,9275 g/cc y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,927 g/cc.

El interpolímero a base de etileno presenta un índice de fusión, I2, (190°C, 2,16 kg de peso, ASTM 1238-04) mayor que, o igual a, 0,10, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,15 y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,17 (unidades de gramos por 10 minutos). En otra realización, el interpolímero a base de etileno presenta un índice de fusión, I2, menor que, o igual a, 0,5, preferiblemente menor que, o igual a, 0,45 y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,4. En otra realización más, los intervalos I2 de 0,10 a 0,5 gramos por 10 minutos, preferiblemente de 0,15 a 0,45 gramos por 10 minutos y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,4 gramos por 10 minutos.

En una realización, el interpolímero a base de etileno presenta un índice de fusión, I2, (190°C, 2,16 kg de peso, ASTM 1238-04) mayor que, o igual a, 0,10, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,15 y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,17 (unidades de gramos por 10 minutos). En otra realización, el interpolímero a base de etileno presenta un índice de fusión, I2, menor que, o igual a, 0,80 preferiblemente menor que, o igual a, 0,70 y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,6. En otra realización más, los intervalos I2 de 0,10 a 0,80 gramos por 10 minutos, preferiblemente de 0,15 a 0,70 gramos por 10 minutos y lo más preferiblemente de 0,17 a 0,60 gramos por 10 minutos.

En una realización, el interpolímero a base de etileno presenta una densidad de 0,915 g/cc a 0,928 g/cc y un índice de fusión, I2, de 0,2 g/10 min a 0,4 g/10 min y preferiblemente de 0,22 g/10 min a 0,38 g/10 min.

En una realización, el interpolímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina y preferiblemente un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización más, la α -olefina es una α -olefina C6-C20, preferiblemente una α -olefina C6-C10 y más preferiblemente una α -olefina C6-C8. Las α -olefinas preferidas incluyen: 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. Las α -olefinas especialmente preferidas incluyen 1-hexeno y 1-octeno y lo más preferiblemente 1-hexeno. Copolímeros preferidos incluyen copolímeros de etileno/hexeno-1 (EH) y copolímeros de etileno/octeno-1 (EO).

En una realización preferida, el interpolímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/1-hexeno y preferiblemente un copolímero de etileno/1-hexeno. En una realización más, el copolímero de etileno/1-hexeno presenta un porcentaje en moles de 1-hexeno de 2,0 a 3,5 y preferiblemente de 2,1 a 3,4 y lo más preferiblemente de 2,2 a 3,3, basado en la cantidad de monómeros polimerizados.

En una realización preferida, el interpolímero a base de etileno es un interpolímero a base de etileno lineal y preferiblemente un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado. El término "interpolímero a base de etileno lineal," como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que carece de ramificación de cadena larga o carece de cantidades medibles de ramificación de cadena larga, cuando se determina por técnicas conocidas en la técnica, tales como espectroscopía RMN (por ejemplo RMN de ^{13}C como se describe por Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), 1.989, pág. 285-293. Algunos ejemplos de interpolímeros ramificados de cadena larga se describen en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.272.236 y 5.278.272. Como se sabe en la técnica, los interpolímeros lineales heterogéneamente ramificados y lineales homogéneamente ramificados presentan ramificación de cadena corta debido a la incorporación de comonómero en la cadena polimérica que crece.

Los interpolímeros heterogéneamente ramificados presentan una distribución ramificada, en que las moléculas de polímero no presentan la misma relación comonómero a etileno. Por ejemplo, los polímeros de LLDPE heterogéneamente ramificados presentan típicamente una distribución de ramificación, incluyendo una porción muy ramificada (similar a un polietileno de densidad muy baja), una porción ramificada media (similar a un polietileno ramificado medio) y una porción esencialmente lineal (similar a polietileno de homopolímero lineal). Estos interpolímeros lineales carecen de ramificación de cadena larga o cantidades medibles de ramificación de cadena larga, como se discutió anteriormente.

Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan con referencia a un polímero de etileno/ α -olefina (o interpolímero), en que el comonómero de α -olefina se distribuye de manera aleatoria dentro de una molécula de polímero determinada y todas las moléculas de polímero presentan la misma o sustancialmente la misma relación comonómero a etileno.

En una realización, el interpolímero presenta un módulo de flexión mayor que, o igual a, 420 MPa (60.000 psi), preferiblemente mayor que, o igual a, 441 MPa (63.000 psi) y más preferiblemente mayor que, o igual a, 455 MPa (65.000 psi).

En una realización, el interpolímero presenta un módulo de flexión menor que, o igual a, 700 MPa (100.000 psi), preferiblemente menor que, o igual a, 665 MPa (95.000 psi) y más preferiblemente menor que, o igual a, 630 MPa (90.000 psi).

En una realización, el interpolímero presenta un módulo de flexión de 420 MPa a 700 MPa (60.000 psi a 100.000 psi) y preferiblemente de 441 MPa a 665 MPa (63.000 psi a 95.000 psi) y más preferiblemente de 455 MPa a 630 MPa (65.000 psi a 90.000 psi).

El interpolímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

Catalizadores

En una realización preferida, el interpolímero a base de etileno se polimeriza usando un catalizador de cromo. El catalizador de cromo es preferiblemente un catalizador de óxido de cromo y más preferiblemente un catalizador de óxido de cromo modificado con flúor. Los catalizadores de óxido de cromo pueden ser CrO_3 o cualquier compuesto convertible en CrO_3 en las condiciones de activación empleadas. Compuestos convertibles en CrO_3 se desvelan en las Patentes de EE.UU. Nos. 2.825.721; 3.023.203; 3.622.251 y 4.011.382 e incluyen acetilacetona crómica, cloruro crómico, nitrato crómico, acetato crómico, sulfato crómico, cromato de amonio, dicromato de amonio u otras sales que contienen cromo, solubles. El acetato de cromo (III) es un compuesto de cromo preferido.

Los catalizadores a base de cromo de la invención actual se depositan en soportes o bases de catalizador convencionales, por ejemplo, materiales de óxido inorgánico. Los materiales de óxido inorgánico, que se pueden usar como soporte en las composiciones catalíticas, son materiales porosos con una alta superficie, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 1.000 metros cuadrados por gramo y un tamaño de partícula de típicamente 20 a 200 micrómetros. Los óxidos inorgánicos incluyen sílice, alúmina, toria, circonia, fosfato de aluminio y otros óxidos inorgánicos comparables, así como mezclas de dichos óxidos. Son soportes preferidos geles de sílice seca tanto

granulares como en aerosol, en particular aquéllos con más de 70% de su volumen de poro en poros con diámetro mayor que 10 nm (100 Angstroms). El soporte también debe tener suficiente estabilidad térmica, de manera que no tenga lugar sinterización de la superficie a temperaturas de activación de 500°C a tan alta como 1.000°C. Se producen geles de sílice preferidos en particular por Ineos/Philadelphia Quartz y WR Grace y comercializados bajo una variedad de nombres de tipos. Entre éstos están geles de sílice de Davison Grado 948, 955 ó 957 y geles de sílice de Ineos EP 30X, 30XA, ES70, EP 352 y ES 370.

Los procedimientos para depositar el compuesto de cromo, oxidable a Cr+6, sobre el soporte son conocidos en la técnica y se pueden encontrar en las publicaciones desveladas previamente. El compuesto de cromo se deposita normalmente sobre el soporte de disoluciones del mismo y en tales cantidades como para proporcionar, después de la etapa de activación, los niveles deseados de cromo en el catalizador. Después de que se ponen los compuestos en los soportes y se activan, resulta un material en forma de partículas suelto, en polvo.

La activación del catalizador de óxido de cromo soportado se puede realizar a casi cualquier temperatura hasta su temperatura de sinterización. El paso de una corriente de aire seco u oxígeno por el catalizador soportado durante la activación, ayuda en el desplazamiento de cualquier agua del soporte y convierte, al menos parcialmente, las especies de cromo en Cr+6. Las temperaturas de activación de 300°C a 900°C, durante periodos de más de una hora a tanto como 48 horas, son aceptables. Se usa aire bien seco u oxígeno y la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura de sinterización del soporte.

También se pueden añadir fuentes de fluoruro durante el proceso de activación. Por ejemplo, se usa HF o compuestos que se degraden a HF y SiF₄. Se sabe que estos compuestos actuarán sinterizando parcialmente la superficie del soporte, en particular cuando se usa un gel de sílice como soporte. Esta fluoración reduce preferentemente los poros más pequeños en el gel, dando como resultado una distribución más estrecha de peso molecular y composición en el polímero resultante. Esto es importante en particular en la producción de polímero de baja densidad lineal.

Se pueden añadir otros compuestos al soporte catalítico que contiene cromo. En particular, se añaden compuestos de titanio sin haluro para mejorar la respuesta del peso molecular del catalizador a las condiciones de reacción. Compuestos preferidos en particular son ésteres de titanio que son solubles en hidrocarburos, esto es, Ti(OR)₄, donde R es un radical hidrocarbonado saturado de 2 a 8 carbonos. Son preferidos en particular los grupos etilo, isopropilo y butilo. El compuesto de titanio se puede añadir directamente al activador del catalizador de lecho fluidizado, o, en una etapa separada, por mezcla, en suspensión, del soporte catalítico de cromo y el éster de titanio en un disolvente hidrocarbonado, seguido por la recuperación de la mezcla de reacción del disolvente. Cuando se usa el último método de adición de titanio, el soporte catalítico de cromo se seca previamente preferiblemente para retirar agua adsorbida del soporte. Si se añade más adelante una fuente de fluoruro, este último método de adición de titanio es muy preferido.

Química de Preparación del Catalizador -- Tratamiento con Cromo sobre Sílice/Titanio y Tratamiento con Fluoruro

Se preparan catalizadores preferidos usando sílice comercialmente disponible, que satisfacen los requerimientos ya mencionados, al que se ha añadido acetato de cromo (III) como una fuente de cromo. El sustrato de sílice/cromo se trata después con un éster de titanio. Este tratamiento tiene lugar en cromo sobre sílice, que se ha secado previamente a aproximadamente 150°C a 200°C, para retirar físicamente agua adsorbida. El titanato se añade como una disolución a una suspensión de la sílice en disolvente de isopentano. Se seca la suspensión y después se activa, en aire, a temperaturas hasta 1.000°C. Durante la activación, el titanio se convierte en un óxido superficial. El acetato de cromo (3) también se convierte en un óxido de Cr+6. Cuando se usa un agente fluorante como modificador de superficie, (NH₄)₂SiF₆ es un compuesto especialmente preferido, debido a facilidad de manipulación y estabilidad térmica. Compuestos tales como éste son una alternativa segura al muy peligroso HF que también se puede usar como modificador para el catalizador. El compuesto (NH₄)₂SiF₆ se descompone para proporcionar HF, que reacciona tanto con la superficie de sílice como posiblemente con los compuestos de Cr y Ti.

Activación

La activación transcurre por calcinación del soporte de titanio, en una atmósfera de aire, a temperaturas superiores a 800°C, en un lecho fluidizado. El sistema se mantiene en general en nitrógeno, hasta que se alcanza una temperatura de 300°C, para eliminar la mayoría de los compuestos orgánicos del soporte previamente al encendido del aire. Se calienta después el sistema en aire, se enfría en aire y finalmente se pone en nitrógeno. El catalizador está listo entonces para uso.

Restos de catalizador

Una metodología común para determinar el tipo de catalizador es determinar los metales residuales en los polímeros. Esos polímeros que son catalizadores a base de Cr tendrán metales que revelen si era soportado, como Si, para un soporte de sílice y los metales catalíticos como en esta invención, simplemente Cr y Ti y F. Polímeros que tienen otros metales residuales u otras combinaciones o metales residuales son de otros sistemas catalíticos. Por ejemplo, que sabe comúnmente que los metales residuales de sistemas catalíticos Z-N tienen Ti y Mg y Al, así como soporte de sílice. Relaciones molares típicas en un sistema Z-N son relaciones molares Mg/Ti de 1 a 10 y

relaciones Al/Ti de 5 a 100. Cuando hay una ausencia de Cr y la presencia de estos u otros metales y en estas relaciones molares, estos polímeros no son polímeros catalizados de Cr. A veces se requiere analizar especies de Cr residuales en el intervalo menor que 1 ppm.

Polimerización

- 5 Se pueden usar diversos modos de polimerización para formar el interpolímero a base de etileno. Preferiblemente, se emplea polimerización en fase gaseosa, con presiones superatmosféricas en el intervalo de 7 kPa a 7 MPa (1 a 1.000 psi), preferiblemente de 340 kPa a 3,4 MPa (50 a 500 psi), lo más preferiblemente de 700 kPa a 3,1 MPa (100 a 450 psi) y temperaturas en el intervalo de 30°C a 130°C, preferiblemente de 65°C a 115°C. Son útiles en particular los sistemas de reacción en fase gaseosa, de lecho agitado o fluidizado. En la polimerización de lecho fluidizado
- 10 gaseoso de olefinas, la polimerización se realiza en un reactor de lecho fluidizado, en el que se mantiene un lecho de partículas poliméricas, en un estado fluidizado, mediante una corriente de gas ascendente, que comprende el monómero de reacción gaseoso.

- La polimerización de olefinas en un reactor de lecho agitado difiere de la polimerización en un reactor de lecho fluidizado gaseoso, por la acción de un agitador mecánico dentro de la zona de reacción, que contribuye a
- 15 fluidización del lecho. El comienzo de dicho procedimiento de polimerización emplea en general un lecho de partículas poliméricas preformadas similares al polímero, que se desea fabricar. Durante el transcurso de la polimerización, se genera polímero fresco por la polimerización catalítica del monómero y se retira producto polimérico para mantener el lecho a volumen más o menos constante. Un procedimiento industrialmente favorecido emplea una rejilla de fluidización para distribuir el gas de fluidización al lecho y también para actuar como soporte
- 20 para el lecho cuando se interrumpe el suministro de gas. Se retira una corriente que contiene monómero no reaccionado del reactor de manera continua, comprimida, enfriada, opcionalmente completamente o parcialmente condensada como se desvela en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.528.790 y 5.462.999 y reciclada al reactor. Se retira producto del reactor y se añade monómero constituyente a la corriente de reciclado. Como se desea para control de temperatura del sistema, también puede estar presente cualquier gas, inerte a la composición catalítica y agentes reaccionantes, en la corriente gaseosa. Además, se puede usar un adyuvante de fluidización, tal como negro de carbón, sílice, arcilla o talco, como se desvela en la Patente de EE.UU. N° 4.994.534. Se puede realizar
- 25 polimerización en un solo reactor o en dos o más reactores en serie y preferiblemente se realiza en un solo reactor.

- Se usa un sistema de reacción de polimerización en fase gaseosa, sustancialmente como se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.376.191 y la Patente de EE.UU. N° 5.317.036, para preparar los copolímeros de etileno/1-hexeno. El
- 30 reactor utilizado, fue un reactor de lecho fluidizado, de fase gaseosa de "35,6 cm (14 pulgadas) de diámetro" nominal, con un lado recto de 3,05 metros (10 pies) y un cono y sección expandida para separación de finos. El nivel del lecho se hizo en general a 2,44 a 2,74 metros (8 a 9 pies) de altura, que proporciona un volumen del lecho de más o menos 0,23 m³ (8 pie³). Se hizo funcionar el reactor a índices de producción suficientemente altos para imitar el tiempo de permanencia observado en reactores comerciales (más o menos 2 a 2½ horas). Se alimenta una
- 35 cantidad pequeña de trietilaluminio, preferiblemente de manera continua, al reactor, para evitar estratificación y fragmentación. El compuesto de trietilaluminio se alimenta preferiblemente, como una disolución en isopentano, directamente al lecho fluidizado. La tasa de alimentación de este compuesto se controló de manera que la relación en peso de alimentación de TEAL a alimentación de etileno se mantuviera mayor que 0,1 y menor que 1 ppm.

- La alimentación de catalizador es como un polvo seco, se transfiere al reactor usando un portador de nitrógeno. El
- 40 catalizador se mide en el reactor por caída en agujeros en un disco rotativo, que después pasa por un "bloque de recogida" (gotas de catalizador por una corriente de nitrógeno de transporte) y al reactor. Por lo tanto, una "dosis" es un agujero en el alimentador o "dosis/minuto". También se pueden usar métodos alternativos de alimentación de catalizador, tales como los descritos en la Patente de EE.UU. 7202313.

- También se puede alimentar oxígeno al reactor como medio para controlar el peso molecular del polímero, por
- 45 ejemplo, las cantidades aumentadas de oxígeno introducidas al reactor disminuirán el peso molecular del polímero. Típicamente se mantiene la alimentación de oxígeno entre cero y mayor que 500 ppb (molar), basado en alimentación de etileno al reactor. Se miden las composiciones de gas usando cromatografía de gases online.

Aditivos

- Una composición puede contener uno o más aditivos. Componentes adicionales adecuados incluyen, pero no se
- 50 limitan a, cargas, agentes auxiliares de elaboración, neutralizantes de ácido, estabilizantes UV, antioxidantes, estabilizantes del proceso, desactivadores de metales, lubricantes, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, agentes antimicrobianos, agentes formadores de burbujas químicos, agentes de acoplamiento, agentes de nucleación, aditivos para mejorar la resistencia oxidativa o al cloro, pigmentos o colorantes y combinaciones de los mismos. Una elección de envase de aditivos típica puede contener una mezcla de antioxidantes de tipo fenólico y de fosfitos.
- 55

Artículos fabricados

Los interpolímeros y las composiciones de la presente invención se pueden usar para fabricar un artículo conformado o uno o más componentes de un artículo conformado. Dichos artículos pueden ser artículos de una sola

capa o uno multicapa, que se obtienen típicamente por técnicas de conversión conocidas adecuadas, aplicación de calor, presión o una combinación de los mismos, para obtener el artículo deseado. Las técnicas de conversión adecuadas incluyen, por ejemplo, moldeo por soplado, moldeo por coextrusión y soplado, moldeo por inyección, moldeo por inyección, estirado-soplado, moldeo por compresión, extrusión, pultrusión, calandrado y termoconformado. Los artículos conformados proporcionados por la invención incluyen, por ejemplo, películas, geomembranas, artículos moldeados por soplado, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por compresión, cintas de goteo, recubrimientos, fibras, tuberías, tubos, perfiles y moldes.

Las composiciones de la invención se pueden usar para formar geomembranas, que son esencialmente láminas sintéticas impermeables usadas para la contención de líquidos, gases y/o sólidos. Se usan geomembranas para transportar agua, agua caliente, cubrir agua y proteger el agua conteniendo materiales peligrosos. Las geomembranas también se usan como barrera hidráulica en procedimientos de purificación y como una barrera de gas. En particular, las geomembranas se usan para contener agua para uso agrícola y/o para mantener los contaminantes fuera de un suministro de agua limpia. Una geomembrana se puede preparar por sellado, mediante calor u otros medios, películas o láminas (por ejemplo, compuesta de composiciones que contienen polímeros a base de olefina), a lo largo de una o más costuras solapadas, para crear una lámina ancha, larga con solapamientos fusionados. Una geomembrana también puede estar compuesta de láminas de polímero que se sueldan juntas en el sitio de uso final, tal como en un trozo de terreno agrícola. Las geomembranas se pueden usar para cubrir vertederos controlados para no dejar pasar contaminantes. Las películas y láminas, lisas o texturizadas, pueden contener múltiples capas de composiciones poliméricas coextruidas. Se pueden coextruir polímeros a base de olefina con polímeros polares, tales como poliamidas, alcoholes etilenovinílicos y poliésteres. Una geomembrana inventiva se puede combinar con otras películas, láminas, tejidos o no tejidos mediante procedimientos de laminación y/o coextrusión.

Tubos

Ejemplos de tubos huecos incluyen, pero no se limitan a, tubos flexibles, tuberías, mangueras, tubos internos, tubos de goteo y tubos de microirrigación. La invención es adecuada en particular para la preparación de tubos de presión, tales como tubos de irrigación y especialmente tubos de irrigación por goteo y tubos de microirrigación. Los tubos huecos pueden venir en diversas conformaciones y tamaños, se usan típicamente como un medio para soportar y/o transportar y/o liberar fluidos y/o gases.

Los tubos de microirrigación y los tubos de goteo se usan para conservar agua en invernaderos, jardinería, otras aplicaciones del césped o en cultivos de hileras robustos, tales como nogales o incluso viñedos. El tubo es una pieza principal de equipo que se usa en su mayor parte para los "laterales" dentro de los sistemas de distribución. El tubo también denominado "manguera de paredes gruesas" es típicamente LLDPE negro, a 889 μm – 1.016 μm (35 – 40 milipulgadas) de espesor, pero puede variar basándose en los requerimientos del cliente. El diámetro de los tubos oscila típicamente de 0,635 cm hasta 1,59 cm ($\frac{1}{4}$ pulgada hasta $\frac{5}{8}$ pulgada) pero posiblemente menor o mayor dependiendo del plan de irrigación.

Definiciones

El término "polímero" se usa en la presente memoria para indicar, por ejemplo, un homopolímero, un copolímero o un terpolímero. El término "polímero," como se usa en la presente memoria, también incluye interpolímeros, tales como los fabricados por la copolimerización de etileno con una α -olefina.

El término "interpolímero," como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "interpolímero a base de etileno," como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que contiene al menos una mayoría de porcentaje en peso de etileno polimerizado (basado en el peso de interpolímero) y uno o más comonómeros adicionales.

El término "interpolímero de etileno/ α -olefina," como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que contiene al menos una mayoría de porcentaje en peso de etileno polimerizado (basado en el peso de interpolímero), una α -olefina y opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

El término "copolímero de etileno/ α -olefina" como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que contiene al menos una mayoría de porcentaje en peso de etileno polimerizado (basado en el peso de copolímero) y una α -olefina como los únicos dos tipos de monómero.

El término "mezcla de reacción in-situ," como se usa en la presente memoria, se refiere a la mezcla de dos o más polímeros por polimerización de al menos un polímero en presencia de al menos otro polímero.

El término "mezcla post-reactor," como se usa en la presente memoria, se refiere a la mezcla de dos o más polímeros, cada uno polimerizado en un reactor separado.

Los términos "que comprende," "incluyendo," "que tiene," y sus derivados, no se desea que excluyan la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, esté específicamente descrito el mismo o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas por uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional sea polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término, "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier lectura con éxito cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquéllos que no son esenciales para operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no esbozado o enumerado específicamente.

Métodos de ensayo

Preparación de las placas

- 10 Se realizaron las placas según ASTM D-4703-00 Anexos A1 - A7 y el procedimiento C para el tipo de resina apropiado, basado en su densidad según la sección del Anexo A1.5.6.3.

Densidad

Se midió la densidad mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B. Se realizaron las placas según ASTM D-4703-00 Anexos A1 - A7 y procedimiento C.

- 15 Índice de fusión

Se usó ASTM - 1238-04 para medir los índices de fusión MI2 (2,16 kg), MI10 (10,0 kg), MI21 (21,6 kg) a 190°C.

Propiedades de flexión

- 20 Se usó ASTM D790-03, Procedimiento B, para medir el módulo de flexión de la resina, a una velocidad de 0,127 cm (0,05 pulgadas) por minuto." Las muestras de las placas moldeadas por compresión se prepararon por ASTM D-4703-00 como se describió anteriormente.

Láminas

- 25 La resina inventiva se puede extruir en láminas usando métodos de fabricación de láminas por fundición y soplado clásicos. Como con cualquier método de extrusión, se introduce resina, como gránulos sólidos, en el extremo de alimentación de un extrusor. La resina se funde con posterioridad después, se comprime y por último se mide en un tornillo y después se alimenta, como un polímero fundido, por el cabezal de la boquilla. Se pueden emplear diversos perfiles de temperatura para facilitar este procedimiento.

- 30 Las resinas inventivas se pueden extruir en láminas fundidas y sopladas en líneas de fabricación a escala piloto, a las temperaturas de extrusión típicas usadas en la industria. Los diámetros de tornillo típicos son de 6,35 a 8,89 cm (2,5 a 3,5 pulgadas) para lámina soplada y de 2,54 cm a 6,35 cm (1 a 2,5 pulgadas) para lámina fundida. Las relaciones "longitud de tornillo" a "diámetro del tornillo" típicas son de 24:1 a 30:1. Se selecciona una abertura de boquilla adecuada para proporcionar un espesor de lámina de 10,16 cm (40 milipulgadas) o más.

- 35 El análisis DSC para las resinas inventivas muestra que los puntos de fusión (Tm) oscilan desde alrededor de 121-122°C. Esto está dentro del intervalo de Tm esperado para un LLDPE. Además, todas las resinas inventivas presentaron suficiente resistencia a la fusión para conductos de lámina tanto fundida como soplada piloto. Hay dos métodos principales de fabricación de extrusión comercial para láminas: extrusión por boquilla redonda (película soplada) y de fundido. La velocidad de salida para un conducto comercial es típicamente mayor que 317,5 kg/h (700 lb/h) y un espesor de lámina típico oscila de 254 µm a 5.080 µm (10 milipulg., a 200 milipulg.).

- 40 Un ejemplo de una extrusión por boquilla redonda incluye un envase de extrusor de conductos comercial Battenfeld Gloucester, donde el diámetro del tornillo oscila, por ejemplo, de 10,16 a 25,4 cm (4 a 10 pulgadas) y la "longitud del tornillo" a "diámetro del tornillo" o L/D, podía ser 24/1, 36:1 ó 30:1. La boquilla es típicamente un cabezal no rotativo, redondo que oscila desde 1,8 metros a 4,6 metros (6 pies a 15 pies) de diámetro, con una superficie plana hasta 7 metros (23 pies). El equipo también debería incluir un anillo de aire, caja de burbujas, rodillo prensador primario y bobinador.

- 45 Una extrusión de conducto fundido, tal como un Killion, incluiría un cabezal de boquilla plana (en vez de un cabezal redondo), extrusión de lámina plana hasta 7 metros (23 pies) de ancho, cilindros de fundición en coquilla aguas debajo de la boquilla y sin anillo de aire. Se deberían usar magnitudes de tornillo similares, como se discutió anteriormente.

Propiedades de tracción en láminas

- 50 Se usó ASTM D-6693 para analizar las propiedades de tracción en láminas. Se ensayó cada lámina a 23°C y 50% de HR, sin ningún acondicionamiento adicional. El índice de tracción requerido por ASTM D-6693 fue 5,08 cm (dos pulgadas) por minuto.

Propiedades de tracción en placas moldeadas

Se usó ASTM D-638-03 para analizar las propiedades de tracción en placas moldeadas. Las placas moldeadas se cortaron en barras con "forma de hueso de perro" de Tipo IV según ASTM D-638-03. El índice de tracción requerido fue 5,08 cm (dos pulgadas) por minuto (2 ppm). Las placas se prepararon según ASTM D-4703-00 anexos A1 - A7 y procedimiento C.

Espesor de lámina

Se usó ASTM D-5199 para medir el espesor de lámina.

Realización de perforación de láminas

Se usó ASTM D-4833 para medir la realización de perforación de láminas.

Realización de desgarro de las láminas

Se usó ASTM D-1004 para medir la realización de desgarro en la DM (dirección de la máquina) y DC (dirección cruzada) o DT (dirección transversal) de la lámina.

Porcentaje de negro de carbón

Se usó ASTM D-1603 modificado para medir el porcentaje de negro de carbón en las muestras. El ensayo fue modificado para que incluyera un horno de mufla por ASTM D-4218.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés)- Calibración y análisis de la muestra por DSC.

La calibración de los valores de referencia del DSC Q1000 (TA Instruments) se realizó usando el asistente de calibración en el programa informático proporcionado por este instrumento. Primero, se obtuvieron valores de referencia por calentamiento de la celda de -80°C a 280°C, sin ninguna muestra en el recipiente de DSC de aluminio. Después de eso, se usaron patrones de zafiro según las instrucciones en el asistente. Después se analizaron aproximadamente 1-2 mg de una muestra de indio reciente calentando la muestra a 180°C, enfriando la muestra a 120°C, a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, seguido por mantenimiento de la muestra de manera isotérmica a 120°C durante un minuto, seguido por calentamiento de la muestra de 120°C a 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determinó el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio y se comprobó que estaban dentro de "0,5°C" desde "156,6°C" durante el comienzo de la fusión y dentro de "0,5 J/g" desde "28,71 J/g" para el calor de fusión. Después se analizó agua desionizada por enfriamiento de una pequeña gota de agua desionizada en el recipiente de DSC desde 25°C a -30°C, a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. La muestra se mantuvo de manera isoterma a -30°C durante dos minutos y se calentó a 30°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determinó el comienzo de la fusión y se comprobó que estaba dentro de "0,5°C" desde "0°C"

Se prensaron las muestras de polímero (gránulos) en una película delgada, a una temperatura de 177°C (350°F) (aproximadamente 10,5 MPa (1.500 psi) durante 10 segundos, atmósfera ambiente) y se dejó que se enfriara a temperatura ambiente. Se pesaron aproximadamente 5 a 8 mg de película y se pusieron en un recipiente de DSC. Se puso una tapa corona sobre el recipiente para asegurar una atmósfera cerrada. Se puso el recipiente de la muestra en la celda de DSC y después se calentó a una velocidad alta de aproximadamente 100°C/min, a una temperatura de aproximadamente 30°C por encima de la temperatura de fusión del polímero. Se mantuvo la muestra a esta temperatura durante aproximadamente tres minutos. Después se enfrió la muestra a una velocidad de 10°C/min a -40°C y se mantuvo de manera isoterma a esa temperatura durante tres minutos (primer enfriamiento). Con posterioridad se calentó la muestra a una velocidad de 10°C/min, hasta que se completó la fusión (segundo calentamiento). Se analizaron las curvas de entalpía resultantes. Se determinó el punto de cristalización y el punto de fusión y sus respectivos calores de fusión a partir del perfil de primer enfriamiento y el perfil de segundo calentamiento, respectivamente.

Cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés)

Se caracterizó el peso molecular del polímero por cromatografía de permeación en gel de triple detector, de alta temperatura, (3D-GPC). El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo de alta temperatura de 150°C Waters (Milford, MA), provisto de un detector de dispersión de la luz láser de 2 ángulos de Precision Detectors (Amherst, MA), Modelo 2040 y un detector viscosímetro diferencial de 4 capilares, Modelo 150R, de Viscotek (Houston, TX). Se usó el "ángulo de 15°" del detector de dispersión de la luz para fines de cálculo. Se midió la concentración mediante un detector de infrarrojos (IR4) de PolymerChar (Valencia, España).

Se realizó la recogida de datos usando el programa informático Viscotek TriSEC versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El disolvente portador fue 1,2,4-tricloro-benceno (TCB). El sistema estaba provisto de un dispositivo desgasificador de disolvente on-line de Polymer Laboratories. Se hizo funcionar el compartimento transportador y el compartimento de la columna a 150°C. Las columnas fueron cuatro columnas "Polymer Laboratories Mixed-A de 30 cm, 20 µm (micrómetro). Se prepararon las disoluciones poliméricas de la referencia y

las muestras inventivas en TCB. Se prepararon las disoluciones de las muestras a una concentración de "0,1 gramo de polímero en 50 ml de disolvente." El disolvente cromatográfico (TCB) y el disolvente de preparación de la muestra (TCB) contenían 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las dos fuentes de disolvente fueron nitrógeno burbujeado. Se agitaron suavemente las muestras de polietileno a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección fue 200 µl y el caudal fue 1,0 ml/minuto.

El conjunto de columnas preferido es de "tamaño de partícula 20 µm (micrómetros)" y gel de porosidad "mixta" para separar suficientemente las fracciones de mayor peso molecular apropiadas para las reivindicaciones. Se realizó la calibración del conjunto de columnas de GPC con 21 patrones de poliestireno de estrecha distribución de pesos moleculares. Los pesos moleculares de los patrones oscilaron de 580 a 8.400.000 g/mol y se dispusieron en seis mezclas "cóctel", con al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales.

Se convirtieron los pesos moleculares de pico estándar de poliestireno en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1.968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (1),$$

donde M es el peso molecular, A presenta un valor citado de 0,4316 y B es igual a 1,0.

En vez del valor "A" citado, se usó una "q" (o un "factor q") y este valor "q" se determinó experimentalmente que era alrededor de 0,39 (Ecuación 1 anterior). El mejor cálculo de "q" se determinó usando el peso molecular promedio ponderal predeterminado de un homopolímero de polietileno lineal amplio ($M_p \sim 115.000$ g/mol, $M_p/M_n \sim 3,0$). Dicho peso molecular promedio ponderal se obtuvo de una manera consistente con el publicado por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1.099 (1.948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Página 113-136, Oxford, NY (1.987)). El factor de respuesta, K_{LS} , del detector láser se determinó usando el valor certificado para el peso molecular promedio ponderal de NIST 1475 (52.000 g/mol). El método para obtener el "factor q" se describe con más detalle a continuación.

Se usó un primer orden polinomial para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes de polietileno obtenidos de la Ecuación 1 para sus volúmenes de elución observados. Se obtuvo el ajuste polinómico real, de manera que se relacionara el logaritmo de pesos moleculares equivalentes de polietileno a los volúmenes de elución observados (y energías asociadas) para cada patrón de poliestireno.

Se realizó el recuento total de las placas del conjunto de columnas de GPC con EICOSANE (preparado a 0,04 g en 50 mililitros de TCB y se disolvió durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas y la simetría se midieron en una inyección de 200 microlitros según las ecuaciones siguientes:

$$\text{Recuento de placas} = 5,54 * (\text{VR en el Pico Máximo} / (\text{Ancho de pico a } \frac{1}{2} \text{ altura}))^2 \quad (2),$$

donde VR es el volumen de retención en mililitros y el ancho de pico es en mililitros.

$$\text{Simetría} = (\text{Ancho de pico trasero a una décima altura} - \text{VR en el Pico máximo}) / (\text{VR en el Pico Máximo} - \text{Ancho del pico frontal a una décima altura}) \quad (3),$$

donde VR es el volumen de retención en mililitros y el ancho de pico es en mililitros.

El recuento de placas para el sistema cromatográfico (basado en EICOSANE como se discutió previamente) debería ser mayor que 22.000 y la simetría debería estar entre 1,00 y 1,12.

La Propuesta Sistemática para la determinación de cada compensación del detector se puso en práctica de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et. Al (Mourey y Balke, Chromatography Polym. Cap. 12, (1.992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Cap. 13, (1.992)), usando datos obtenidos de los tres detectores, mientras se analizaba el homopolímero de polietileno lineal amplio (115.000 g/mol) y los patrones de poliestireno estrechos. Se usó la Propuesta Sistemática para optimizar cada compensación del detector para proporcionar resultados de peso molecular tan próximos como sea posible a los observados usando el método GPC convencional. La concentración inyectada completa, usada para las determinaciones del peso molecular y viscosidad intrínseca, se obtuvo del área infrarroja de la muestra y la calibración del detector de infrarrojo (o constante de masa) del homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol. Se asumió que las concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas para eliminar la aplicación de los efectos del 2º coeficiente de Virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Los cálculos de M_n , M_p , M_z y M_{z+1} basados en los resultados de GPC usando el detector IR4 y la calibración de patrones estrecha se determinaron a partir de las ecuaciones siguientes:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{PE,i}} \right)} \quad (4), \quad \overline{Mp} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})}{\sum_i IR_i} \quad (5),$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})} \quad (6), \quad \overline{Mz+1} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^3)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)} \quad (7).$$

Donde IR_i y $M_{PE,i}$, son la respuesta corregida de los valores de referencia IR y el peso molecular de polietileno calibrado convencional para el i-ésimo elemento de la respuesta IR, conjunto de datos emparejados de volumen de elución. Las Ecuaciones 4, 5, 6 y 7 se calculan de polímeros preparados en disoluciones de TCB.

- 5 El "factor q" descrito previamente, se obtuvo ajustando "q" o A en la Ecuación 1, hasta M_p , el peso molecular medio ponderal calculado usando la Ecuación 5 y el correspondiente volumen de retención polinómico, fijado con el valor determinado de manera independiente de M_p , obtenido según Zimm para el homopolímero de polietileno lineal amplio (115.000 g/mol).

- 10 El porcentaje en peso de fracción polimérica con pesos moleculares $> 10^6$ g/mol, se calculó por adición de las respuestas IR corregidas de referencia, IR_i para los elementos de volumen de elución, cuyos pesos moleculares calibrados, $M_{PE,i}$, fueron mayores que 10^6 g/mol y que expresan esta suma parcial como una fracción de la suma de todas las respuestas IR corregidas de referencia de todos los elementos de volumen de elución. Se usó un método similar para calcular el porcentaje en peso de las fracciones poliméricas con pesos moleculares absolutos $> 10^6$ y 10^7 g/mol. Se calculó el peso molecular absoluto usando la señal de dispersión de la luz láser de 15° y el detector de concentración IR, $M_{PE,i,abs} = KLS * (LS_i) / (IR_i)$, usando la misma constante de calibración KLS que en la Ecuación 8. La serie de datos emparejados del i-ésimo elemento de la respuesta IR y la respuesta LS se ajustó usando la compensación determinada como se discute en la Propuesta Sistemática.

- 15 Además de los cálculos anteriores, se calculó también una serie de valores de M_p , M_z y M_z+1 [M_n (abs), M_p (abs), M_z (abs) y M_z+1 (abs)] alternativos, con el método propuesto por Yau y Gillespie, (Yau y Gillespie, Polymer, 42, 8.947-8.958 (2.001)) y se determinaron a partir de las ecuaciones siguientes:

$$\overline{Mn}(abs) = K_{LS} * \frac{\sum_i (IR_i)}{\sum_i (IR_i / LS_i)} \quad (8), \quad \overline{Mp}(abs) = K_{LS} * \frac{\sum_i (LS_i)}{\sum_i (IR_i)} \quad (9),$$

donde, KLS = constate de calibración LS-PM. Como se explicó anteriormente, el factor de respuesta, KLS, del detector láser se determinó usando el valor certificado para el peso molecular medio ponderal de NIST 1475 (52.000 g/mol).

$$\overline{Mz}(abs) = K_{LS} * \frac{\sum_i [IR_i * (LS_i / IR_i)^2]}{\sum_i [IR_i * (LS_i / IR_i)]} \quad (10) \text{ y}$$

$$\overline{Mz+1}(abs) = K_{LS} * \frac{\sum_i [IR_i * (LS_i / IR_i)^3]}{\sum_i [IR_i * (LS_i / IR_i)^2]} \quad (11),$$

25

donde LS_i es la señal LS de 15 grados y la alineación del detector LS es como se describió previamente.

- 30 Para controlar las desviaciones con el tiempo, que pueden contener un componente de elución (causado por cambios cromatográficos) y un componente del caudal (causado por cambios en la bomba) se usa en general un pico estrecho de elución tardía como un "pico marcador de caudal". Por lo tanto se estableció un marcador de caudal basándose en un marcador de flujo de decano disuelto en la muestra de elución preparada en TCB. Este marcador de caudal se usó para corregir de manera lineal el caudal para todas las muestras por alineación de los picos del decano.

Espectroscopía mecánica dinámica (DMS, por sus siglas en inglés)

Se moldearon resinas por compresión en placas circulares de "3 mm de espesor x 25 mm de diámetro" a 177°C

(350°F) durante 5 minutos a presión de 10,5 MPa (1.500 psi) en el aire. Después se sacó la muestra de la prensa y se puso en un contador para enfriarse.

Se realizaron reología del fundido, barridos de frecuencia a temperatura constante, usando un TA Instruments "Advanced Rheometric Expansion System (ARES)," provisto de placas circulares paralelas de "25 mm de espesor" bajo una purga de nitrógeno. Se puso la muestra en la placa y se dejó que fundiera durante cinco minutos a 190°C. Después se cerraron las placas a una "abertura de 2 mm," y se redujo el diámetro de la muestra para que se vaciara más o menos con el diámetro de las placas y después se inició el ensayo. El método presenta un retraso de cinco minutos adicionales inherente, para permitir el equilibrio de temperatura. Se realizaron los experimentos a 190°C por un intervalo de frecuencia de 0,01 a 100 rad/s. La amplitud de deformación fue constante en 10%. La respuesta de la tensión se analizó en términos de amplitud y fase, de los que se calcularon el módulo de almacenaje (G'), módulo de pérdida (G''), viscosidad dinámica η^* y $\tan(\delta)$.

Resistencia a la fusión

Se determinó la resistencia a la fusión usando un Göttfert Rheotens 71,97 (unidad sola de soporte que recibió la masa fundida del reómetro situado aguas arriba de esta unidad). Se añadió la muestra (típicamente gránulos y aproximadamente 20-25 gramos) a un reómetro (Göttfert Rheotester 2000) que fundió la muestra (190°C) y transfirió la masa fundida al Göttfert Rheotens 71,97, como se discutió anteriormente. Se hizo funcionar el reómetro a 190°C, a menos que se especifique de otro modo, y estaba provisto de un cilindro de 12 mm y una boquilla con entrada plana ($L=30$ mm y $DI=2$ mm) y un pistón a una velocidad de 0,265 mm/s. El Göttfert Rheotens 71,97 tenía una abertura de aire – distancia desde la salida de la boquilla a las ruedas de enrollado – que se fijó a 100 mm y la aceleración de las ruedas fue 2,4 mm/s².

Los valores de la resistencia a la fusión de Rheotens, indicados en centi-Newtons (cN), corresponden a la fuerza experimentada por las ruedas a la velocidad máxima, esto es, justo antes de ruptura de la muestra.

Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura analítica (ATREF)

La forma granular de las muestras comparativas (C4 V1-9) y las muestras inventivas (C6 XGMB A, C-E) y la forma granulada de las muestras competitivas (resinas MARLEX), se caracterizaron cada una por ATREF. Las muestras inventivas y las muestras comparativas se midieron sin los aditivos típicos, en cantidades típicas, para satisfacer los requerimientos de estabilización de la aplicación de la geomembrana, mientras las resinas competitivas tenían las cantidades típicas de antioxidantes. Las cantidades de aditivos típicamente en las resinas competitivas no afectaron a los perfiles ATREF respectivos. La forma granulada de la muestra comparativa (resina NT) y la muestra inventiva (resina LLDPE 0,3) se caracterizaron cada una por ATREF. El ATREF se refiere a "Fraccionamiento por Elución con Aumento de Temperatura Analítica," como se describe, por ejemplo, en Hazlitt, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, 45, 25-37 (1.990), incorporada completamente en la presente memoria por referencia. Véase también, Wild et al., *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, pág. 441 (1.982). Véase también la Patente de EE.UU. 4.798.081 (Hazlitt et al.) y la Patente de EE.UU. 5.089.321 (Chum et al.).

La velocidad de calentamiento fue 1°C/min. Se usó un detector IR de PolymerChar (España) como detector de concentración. Se calibró la temperatura del horno usando polietileno lineal NIST 1475a. El polietileno lineal NIST 1475a se calibra para que tenga una temperatura de pico ATREF a 102,0°C.

Se usó un analizador cromatográfico de gases (GC) de control del procedimiento como la base del diseño y funcionó como un secuenciador de procesos controlados por ordenador y programador de horno GC múltiple. Los componentes primarios del analizador GC incluyeron dos hornos isotérmicos (135°C), de aire forzado, grandes y cuatro hornos GC de aire forzado, programables, más pequeños. Se usó un bucle de muestra de "5 ml" que consistía en tubos de acero inoxidable de DI grande de 0,16 cm (1/16 pulgadas), para recibir temporalmente la disolución polimérica inyectada recientemente. El montaje jeringa-bomba (un cilindro de jeringa de 5 ml y un cilindro de aire para conducir el émbolo) proporcionó el vacío necesario para llevar la disolución polimérica al bucle de muestra. Se introdujeron las disoluciones poliméricas en el sistema por un conjunto de transporte de la muestra. En cada horno GC programable se construyó una pequeña columna ATREF de tubo de acero inoxidable, de paredes gruesas de 0,32 cm (1/8 pulgada), envasada con medida de acero inoxidable (por ejemplo, medida de acero inoxidable de 0,058 cm x 0,058 cm (0,023 pulgadas x 0,023 pulgadas) de Pellets Inc.). El volumen intersticial total de la columna fue 1,5 ml. Se usó una bomba LC para transportar el disolvente, 1,2,4-triclorobenceno (TCB) por el sistema. Se disolvió el polímero en TCB a aproximadamente 0,1 a 0,4% en peso; se ajustó la concentración para suministrar la brusquedad e intensidad de los picos de elución. Se pusieron las disoluciones poliméricas en viales de 15 ml con tapas con agujero abierto provistas de septo de TEFLON y después se pusieron en el transportador. Se inyectó la disolución polimérica (5 ml) en la columna (se descargó la disolución en exceso fuera del sistema) y se cristalizó el polímero en medida de acero dentro de la columna ATREF (por ejemplo, se reduce la temperatura de la columna de 122°C a 106°C a -10°C/min, después de 106°C a 20°C a -0,1°C/min). Después se inyectó disolvente fresco a la columna, a medida que la temperatura se elevaba de 20°C a 120°C, a una velocidad de 1°C/minuto. Después de salir de la columna, se condujo el disolvente por el detector IR para determinación de masa. Véase Hazlitt, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, 45, 25-37 (1.990).

La curva ATREF también se denomina con frecuencia la curva de distribución de ramificación de cadena corta (SCBD), puesto que indica cómo el comonomero (por ejemplo, 1-hexeno) se distribuye por toda la muestra, por que, a medida que disminuye la temperatura de elución, aumenta el contenido en comonomero. El detector IR proporciona concentración de polímero como una función de la temperatura, que se puede usar para generar la curva de distribución de ramificación de cadena corta. La curva generada que muestra los datos obtenidos del detector IR, se muestra como un perfil de revestimiento ATREF.

El perfil ATREF presenta tres características diferentes: una fracción de purga, una fracción SCBD y una fracción de alta densidad (HD). La fracción de purga típicamente eluye a una temperatura (a la que se observa intensidad de pico máxima) de 35°C o menos, la fracción HD eluye a un intervalo de temperatura mayor que el intervalo de temperatura de elución de la fracción SCBD y la fracción SCBD eluye a un intervalo de temperatura entre las otras dos fracciones.

Cálculo de la fracción SCBD:

Como se discute, la curva SCBD ATREF presenta tres fracciones: una fracción de alta densidad, una fracción de purga y una fracción SCBD. El informe ATREF proporciona los valores calculados para el % de fracción de alta densidad y el % de fracción de purga. El porcentaje de fracción SCBD (% fSCBD) se calcula como "100% menos la suma del % de fracción HD (% fHD) y el % de fracción de purga (%fPurga)." Véase la Ecuación (i) a continuación.

$$\% \text{ fSCBD} = 100 - (\% \text{ fHD} + \% \text{ fPurga}) \quad (i)$$

Por ejemplo, para el ejemplo comparativo "C4 V1," la fracción de purga es 20,6% (basado en el área total de pico del perfil ATREF) y la fracción de alta densidad es 4,1% (basado en el área total de pico del perfil ATREF). De la ecuación (i) anterior el % fSCBD = 100 - (20,6 + 4,1) = 75,3%. Véase L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 45, 25-37 (1.990).

Otro ejemplo del cálculo es como sigue. Para el ejemplo comparativo "Resina NT" la fracción de purga es 17,5% (basado en el área total de pico del perfil ATREF) y la fracción de alta densidad es 8,9% (basado en el área total de pico del perfil ATREF). De la ecuación (i) anterior el % fSCBD = 100 - (8,9 + 17,5) = 73,6%.

Estructura IR

Se siguió ASTM D-6264-98 para determinar vinilo e insaturación trans por 1.000 carbonos.

Se siguió ASTM D-2238-92 para determinar metilos por 1.000 carbonos.

Se siguió ASTM D-3124-93 para determinar insaturación de vinilideno por 1.000 carbonos.

Extrusión de tubería de DR 11 de 2,54 cm (una pulgada)

Se produjeron las muestras de "tubería de 2,54 cm (una pulgada)" en un extrusor Sterling Pipe, que consiste en un "diámetro de 6,35 cm (2½ pulgadas)", tornillo L/D 24:1, caja de vacío, tanque de enfriamiento, un extractor de tuberías, cortadora y bobinador. Véase la Tabla 3 a continuación para las condiciones de extrusión. La tubería se extruyó para la especificación por la Tabla 3 (Espesor de Pared y Tolerancias para Tubería de Plástico DR-PR PE) de ASTM D-3035-08 y se midieron las magnitudes de la tubería por ASTM D-2122-98.

Ensayo de presión hidrostática DR11 de 2,54 cm (una pulgada).

El tiempo para rotura por presión interna constante de una muestra de "tubería negra DR 11 de una pulgada" se determinó por ASTM D-1598-02, en un IPT Airless System (disponible en Airless System). Este sistema consiste en un tanque de agua, a 23°C, que contiene las muestras de tubería, una bomba para que circule el agua y un sistema separado que mantiene una presión de agua constante en el punto de ajuste en el interior de cada muestra de tubería en cada estación. Los microcontroladores ajustan de manera automática las presiones individuales en cada estación. El diseño del sistema registra de manera automática el tiempo de inicio del ensayo y después el tiempo final cuando se rompe la tubería.

Análisis de regresión de resistencia hidrostática

Los datos de "tiempo para rotura" para cada serie de tuberías se sometieron a análisis de regresión por ASTM D-2837-04 (*Obtención de Bases de Diseño Hidrostático para Materiales Termoplásticos para Tuberías o Bases de Diseño de Presión para Productos Termoplásticos de Tuberías*). Este procedimiento ASTM detalla el método de regresión usado para determinar la resistencia hidrostática de una tubería. El método se basa en "datos de rotura por tensión frente al tiempo" y se usa para determinar la resistencia hidrostática media a largo plazo de la resina (LTHS, medido por ASTM D 2837-04), en la ordenada en el origen requerida de 100.000 h (11,4 años). Esta ordenada en el origen de LTHS se identifica usando una regresión lineal basada en el "log tensión frente al log tiempo".

El término 'tensión' se refiere a la tensión circunferencial, que se calcula usando la presión interna en la tubería, el

espesor de las paredes y el diámetro exterior de la tubería. La siguiente ecuación describe la relación entre estos parámetros,

$$S = P (D - t)/(2 \cdot t) \quad (\text{Ec. ii})$$

donde:

5 S = tensión circunferencial

P = presión interna en el interior de la tubería.

D = diámetro exterior medio

t = espesor mínimo de la pared

Parte experimental

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

Preparación del catalizador

El catalizador fue preparado por el siguiente procedimiento multi-etapa (véase en la patente europea EP 0640625A2.

15 Etapa 1: (Secado) -- Se introdujo una sílice que contenía acetato de cromo (~0,2 por ciento en peso de Cr) con 70 por ciento de su volumen de poro, en tamaño de poro, mayor que 100 Angstroms (sílice de marca Davison® 957, disponible en Grace-Davison Corporation), en un recipiente de secado de lecho fluidizado, mantenido bajo nitrógeno, a temperatura y presión normales. La temperatura del recipiente se aumentó a 150°C, a una velocidad de 50°C/hora. Se mantuvo la sílice a 150°C, durante 4 horas y después se enfrió por debajo de 100°C, durante 2 a 3 horas.

20 Etapa 2: (Titanización) -- El Producto de la Etapa 1 (190 kg) se cargó en un recipiente de mezcla con camisa. Para cada kg del producto de la Etapa 1, se añadieron "5,4 litros" de isopentano al contenido del recipiente, con agitación, y aumentando la temperatura de la camisa a 55°C. Después de que la temperatura alcanzara 55°C, se añadieron 0,55 litros de "50 por ciento en peso de titanato de tetra-isopropilo en hexano" por cada kilogramo del producto de la Etapa 1. El recipiente se presurizó de atmosférica a 4,1 atmósferas y se permitió que se mezclara durante dos horas. Se aumentó la temperatura de la camisa a 90-100°C y se redujo la presión a 1,15 atmósferas, dejando que se evaporaran los disolventes isopentano y hexano. Dos horas después de que se liberara la presión, se purgó la mezcla por el fondo del recipiente con 18 kg/hora de nitrógeno durante hasta 24 horas.

30 Etapa 3. (Activación) -- El producto de la Etapa 2 se puso en un recipiente de activación. Se añadió hexafluorosilicato de amonio (0,25% en peso basado en la cantidad de sílice que contiene cromo titanizado), y bajo buena fluidización, se calentó la mezcla de temperatura normal a 150°C, a una velocidad de 50°C/hora en nitrógeno. Se calentó después a 150°C durante dos horas, seguido por aumento de la temperatura de 150°C a 325°C, a una velocidad de 50°C/hora en nitrógeno. El producto se mantuvo a 325°C durante dos horas en nitrógeno y después una hora en aire. La temperatura se aumentó de 325°C a 825°C, a una velocidad de 100°C/h, en aire, y se mantuvo a 825°C durante cuatro horas en aire. La temperatura se disminuyó después, tan rápido como fue posible (normalmente lleva 3-5 horas) a 300°C en aire. A 300°C, se cambió el aire a nitrógeno y se disminuyó la temperatura a temperatura normal tan rápido como fue posible (normalmente lleva aproximadamente 2 horas).

Polímeros, composiciones y láminas inventivas

40 Se polimerizaron los polímeros inventivos en un reactor en fase gaseosa, en presencia de un catalizador de CrO fluorado y titanizado, activado a 825°C, con las composiciones de gas apropiadas (relaciones C6/C2 y similares). Las muestras inventivas emplearon el uso de 1-hexeno como comonómero y las muestras comparativas emplearon 1-buteno como comonómero. Se retiró el polímero granular del reactor, se enfrió y se purgó de hidrocarburos residuales, de manera que no tuvo lugar degradación. Se combinaron después las muestras granulares en condiciones de combinación suaves, con los aditivos apropiados (tipos primario y secundario), tomando todas las precauciones para no incorporar ninguna ramificación de cadena larga en esta etapa.

45 Las resinas inventivas se extruyeron después en láminas fundidas usando una línea de fabricación a escala piloto. El análisis DSC para las resinas inventivas muestra que los puntos de fusión (Tf) oscilan de aproximadamente 121°C a 122°C. Esto está dentro del intervalo de Tf esperado para un LLDPE. Además, las resinas inventivas mostraron suficiente resistencia a la fusión, requerida para extrusión.

50 Se realizó el ensayo, por los métodos de ensayo anteriores, en resina granular o resina aglomerada con los aditivos, placas de moldeado por compresión o láminas extruidas, apropiadas. Las propiedades de la muestra se enumeran en las Tablas 4-26.

Polimerizaciones representativas

ES 2 427 288 T3

Se usó un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa como se describió previamente en las polimerizaciones. Las condiciones de reacción y algunas propiedades de las resinas se enumeran en las Tablas 1, 2 y 3.

Tabla 1: Muestras Inventivas de 1-Hexeno

	C6 XGMB-A	C6 XGMB-C	C6 XGMB-D	C6 XGMB-E
	inventiva	inventiva	inventiva	inventiva
% en peso de Cr sobre Soporte	0,2	0,2	0,2	0,2
Condiciones de Reacción				
Temp. Reactor °C	88	87	88,4	86
Temp. Entrada	81,3	79,1	80,3	77,3
Presión, MPa manométrica (psig)	2,44 (348)	2,44 (348)	2,44 (348)	2,44 (348)
Presión Parte C2, Mpa (psi)	1,748 (249,7)	1,746 (249,4)	1,747 (249,6)	1,745 (249,3)
Relación Molar H2/C2	0,05	0,05	0,0499	0,05
Relación Molar C6/C2	0,0295	0,038	0,0295	0,035
Alimentación de Etileno pph	62,564	64,311	65,433	65,857
% en moles de Nitrógeno	26,549	26,239	26,413	26,567
% en moles de Isopentano	0,164	0,183	0,161	0,167
O2/C2	0	40,143	0	54,984
Velocidad de Producción, kg/h (lb/h)	16,2 (35,714)	18,9 (41,758)	19,1 (42,117)	20,4 (45,066)
Peso de Lecho, kg (lb)	57,0 (125,7)	49,9 (110,1)	56,9 (125,5)	56,3 (124)
DVF (kg/m ³) (lb/pie ³)	281,9 (17,6)	233,9 (14,6)	285,1 (17,8)	275,5 (17,2)
Altura del Lecho	7,5	7,9	7,4	7,5
Alimentación de Alquilo cc/h	135,9	133,6	133,5	124,8
tipo de alquilo	0,01% TEAL	0,01% TEAL	0,01% TEAL	0,01% TEAL
Tiempo de permanencia, h	3,52	2,64	2,98	2,75
SGV (m/s) ((pie/s))	0,52 (1,7)	0,55 (1,8)	0,52 (1,7)	0,52 (1,7)
Propiedades de la resina				
Cromo ppm	0,39	0,44	0,52	0,44
ppm de Al -Calculado	0,13	0,11	0,11	0,09
Al/Cr	0,6246	0,4675	0,392	0,4018
Productividad de Catalizador, (kg/kg) ((lb/lb))	2.334, 6 (5.147)	2.078,8 (4.583)	1.759,0 (3.878)	2.064,3 (4.551)
Densidad Volumétrica (kg/m ³) ((lb/pie ³))	427,7 (26,7)	389,3 (24,3)	434,1 (27,1)	435, 7 (27,2)
APS, cm (pulgadas)	0,084 (0,033)	0,089 (0,035)	0,086 (0,034)	0,084 (0,033)
Finos,% en peso LT Malla 120	0,4	0,8	0,3	1,3
ppm Alimentación de TEAL	0,55	0,46	0,45	0,4

ES 2 427 288 T3

Tabla 2: Muestras Comparativas de 1-Buteno

	C4 V 1	C4 V 2	C4 V 3	C4 V 4	C4 V 5	C4 V 6	C4 V 7	C4 V 8	C4 V 9
		Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.
% en peso de Cr sobre soporte	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Condiciones de reacción									
Temp. °C	90,0	90,0	90,0	90,0	91,3	91,4	88,8	84,6	84,5
Temp. Entrada	85,0	84,6	84,1	83,7	84,1	83,1	79,3	76,6	76,5
Presión, MPa manométrica (psig)	2,44 (348)	2,44 (348)	2,43 (347)	2,43 (347)	2,43 (347)	2,43 (347)	2,44 (348)	2,44 (348)	2,44 (348)
Presión Parte C2 MPa (psi)	1,747 (249,6)	1,745 (249,3)	1,746 (249,4)	1,745 (249,3)	1,742 (248,9)	1,744 (249,2)	1,745 (249,3)	1,746 (249,4)	1,747 (249,6)
Relación Molar H2/C2	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0512	0,0510	0,0509	0,0509	0,0510
Relación Molar C4/C2	0,0824	0,0811	0,0810	0,0810	0,0770	0,0758	0,0737	0,0816	0,0852
Alimentación Etileno pph	52,115	51,676	53,678	54,669	57,340	57,766	64,193	59,023	57,907
% en moles de Nitrógeno	22,914	23,323	23,044	22,846	23,559	23,567	23,278	22,122	22,293
% en moles de Isopentano	0,036	0,033	0,043	0,043	0,066	0,047	0,073	0,049	0,055
O2/C2	19,609	23,351	81,808	49,514	23,346	19,500	18,757	19,068	11,717
E. B. Velocidad de Producción, kg/h (lb/h)	13,293 (29,307)	14,174 (31,249)	14,624 (32,240)	15,322 (33,779)	17,138 (37,783)	19,411 (42,793)	21,508 (47,416)	19,036 (41,967)	19,203 (42,335)
Peso de Lecho, kg (lb)	65,8 (145,1)	66,0 (145,5)	47,6 (105,0)	47,8 (105,3)	52,7 (116,1)	55,0 (121,2)	67,1 (148,0)	66,5 (146,7)	66,7 (147,0)
DVF (kg/m ³) (lb/pie ³)	209,8 (13,1)	222,7 (13,9)	177,8 (11,1)	184,2 (11,5)	193,8 (12,1)	213,1 (13,3)	281,9 (17,6)	283,5 (17,7)	286 (17,9)
Altura del Lecho	11,6	10,9	10,0	9,6	10,1	9,6	8,8	8,7	8,6
alimentación alquilo	100,0	100,0	100,0	100,0	105,0	99,0	110,0	100,0	100,0
tipo de alquilo	0,01% TEAL	0,01% TEAL	0,01% TEAL	0,01% TEAL	0,01% TEAL	0,01% TEAL	0,01% TEAL	0,01% TEAL	0,01% TEAL
Tiempo de permanencia, h	4,95	4,66	3,26	3,12	3,07	2,83	3,12	3,50	3,47
SGV (pie/s)	0,46 (1,5)	0,46 (1,5)	0,49 (1,6)	0,49 (1,6)	0,49 (1,6)	0,49 (1,6)	0,49 (1,6)	0,49 (1,6)	0,49 (1,6)

ES 2 427 288 T3

Tabla 3: Muestras Comparativas de 1-Buteno *continúa*

	C4 V 1	C4 V 2	C4 V 3	C4 V 4	C4 V 5	C4 V 6	C4 V 7	C4 V 8	C4 V 9
Tipo de Muestra	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.	Comp.
	Propiedades de la Resina								
ppmp de Cromo	0,29	0,25	0,53	0,45	0,32	0,36	0,22	0,22	0,27
ppm de Al	0,12	0,11	0,10	0,10	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08
Al/Cr o Zn/Cr	0,7505	0,8056	0,3725	0,4237	0,5584	0,4153	0,6733	0,6964	0,5484
Productividad, kg/kg (lb/lb)	3.129 (6.898)	3.582 (7.896)	1.708 (3.766)	2.036 (4.489)	2.858 (6.301)	2.554 (5.630)	4.129 (9.102)	4.158 (9.166)	3.303 (7.282)
Densidad Volumétrica, (kg/m ³) ((lb/pie ³))	435,7 (27,2)	445,3 (27,8)	378,0 (23,6)	378,0 (23,6)	410,1 (25,6)	429,3 (26,8)	467,7 (29,2)	467,7 (29,2)	474,2 (29,6)
APS, cm (pulgadas)	0,114 (0,045)	0,114 (0,045)	0,079 (0,031)	0,089 (0,035)	0,112 (0,044)	0,099 (0,039)	0,091 (0,036)	0,099 (0,039)	0,102 (0,040)
Finos, % en peso LT Malla 120	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,6	0,3	0,2
ppm TEAL/ alimentación C2	0,27	0,28	0,27	0,26	0,26	0, 25	0,25	0,24	0,25

Tabla 4: Datos de Propiedades Físicas/Mecánicas

Ensayo/ Método	Producto	Requerimientos Industria	C6 XGMB -A	C6 XGMB-C	C6 XGMB -D	C6 XGMB -E
			Invent.	Invent.	Invent.	Invent.
ASTM D-792	Densidad (g/cm3)	0,939 máx	0,926	0,924	0,921	0,919
ASTM D-1238	I2 g/10 min		0,29	0,36	0,31	0,25
ASTM D-1238	I2 Post Combinación g/10 min		0,3	0,340	0,320	0,272
	15 g/10 min		1,49	1,64	1,47	1,33
	I10g/10 min		5,30	6,33	6,00	5,13
	I21 g/10 min		30,19	35,06	34,25	27,66
	CMF (I10/I2)		18,2	17,4	19,3	20,7
	CMF(I21/I2)	100	104	97	110	111
	CMF (I5/I2)		5,1	4,5	4,7	5,4
	CMF (I21/I5)		20,3	21,3	23,3	20,8

Tabla 5: Propiedades Reológicas y Estructura IR

Ensayo/ Método		C6 XGMB - A	C6 XGMB - C	C6 XGMB - D	C6 XGMB - E
		inventiva	inventiva	inventiva	inventiva
	Reológica				
	Razón de Viscosidad [10-2/10+2] (rad/rad)	53	48	57	65
	Razón TanDelta [10-2/10+2] (rad/rad)	3,02	3,15	2,99	2,86
	Estructura IR				
ASTM D6248-98	Trans/ 1.000 carbonos	0,165	0,174	0,199	0,167
ASTM D6248-98	Vinilos/ 1.000 carbonos	0,883	0,928	0,914	0,834
ASTM-2238-92	Metilos/ 1.000 carbonos	10,9	11,4	12,8	14,5

Tabla 6: Datos DSC

	C6 XGMB - A	C6 XGMB - C	C6 XGMB - D	C6 XGMB - E
	inventiva	inventiva	inventiva	inventiva
Punto de fusión (°C)	122,4	122,18	121,74	121,57
Calor de fusión (J/g)	155,9	156,8	149	144,8
Punto de cristalización (°C)	111,9	111,95	111,4	111,3
Calor de Cristalización (J/g)	156,8	157,9	151,2	151,2

Tabla 7: Datos ATREF y GPC

	XGMB - C6 A	XGMB - C6 C	XGMB - C6 D	XGMB - C6 E
	inventiva	inventiva	inventiva	inventiva
Resultados ATREF *				
Fracción Alta Densidad (%)	21,1	18,1	20,1	18,1
Temp Mín (°C)	92,6	93,5	94,4	92,4
Purga (%)	11,3	11,9	0,9	15,9
% SCB (calculado)	67,6	70	79	66
Ave Mv	75.435	80.408	92.958	70.902
MV SCB	73.712	80.311	93.801	76.054
Mv Purga	88.953	81.128	89	43.650
Datos GPC				
GPC Conventional				
Mn	9.170	8. 890	9.730	9.890

	XGMB - C6 A	XGMB - C6 C	XGMB - C6 D	XGMB - C6 E
Mp	124.430	117.240	127.720	132.910
Mz	865.400	733.700	838.800	1.066.100
Mp/Mn	13,6	13,2	13,1	13,4
GPC Absoluta				
Mn	9.315	9.460	10.784	10.790
Mp	122.180	120.300	136.530	135.970
Mp/Mn	13,1	12,7	12,7	12,6
Mz (BB)	900.700	1.053.100	1.613.400	1.584.800
Mz (abs)	760.800	751.500	1.180.300	881.500
Mz+1 (BB)	4.568.100	14.453.500	24.555.200	23.146.600
Mz (abs)/Mp (abs)	6,2	6,2	8,6	6,5
Mz+1 (BB) / Mp (abs)	37,4	120,1	179,9	170,2
Mz/Mp Comparable	1,0	1,0	1,0	0,9

* Característica gráfica para cada muestra inventiva: distinta bimodalidad en la curva SCBD, donde la altura de pico HD es mayor que la altura de pico SCBD. Pico HD > 92C, < 105C; pico SCBD > 80C, < 91C.

Tabla 8: Datos de placa moldeada de tracción

Ensayo/ Método	Producto	Requerimientos Industria	C6 XGMB-A	C6 XGMB-C	C6 XGMB-D	C6 XGMB-E
	Muestras tipo IV @ 5,08 cm/min (2 ppm), 1.905 µm (75 milipulg.) de espesor	Muestras tipo IV, 5,08 cm/min (2-ppm), 1.905 µm (75 milipulg.) de espesor				
ASTM D638	Tensión @ Rotura (MPa) ((psi))	> 26,6 (3.800)	27,4 (3.911)	28,3 (4.038)	26,5 (3.789)	26,7 (3.807)
	% Elongación @ Rotura	> (800%)	780	829	803	797
	Tensión @ Fluencia (MPa) ((psi))		13,8 (1.975)	12,8 (1.828)	11,6 (1.662)	11,1 (1.585)
	% Elongación @ Fluencia		11,0	12,0	12,0	13,0
	Módulo Secante 2% (MPa) ((psi))		297,3 (42.465)	297,5 (42.494)	240,6 (34.368)	259,1 (37.007)

Tabla 9: Datos de tracción de la lámina

Ensayo/ Método	Producto	Requerimientos Industria	C6 XGMB- A	C6 XGMB- C	C6 XGMB- D	C6 XGMB- E
			Invent.	Invent.	Invent.	Invent.
	Tracción (negro)	Velocidad de avance tipo IV, 5,08 cm/min (2 ppm)				
ASTM D5199	Espesor (µm) ((milipulgadas))		1.600 (63)	1.549 (61)	1.727 (68)	1.676 (66)

Ensayo/ Método	Producto	Requerimientos Industria	C6 XGMB- A	C6 XGMB- C	C6 XGMB- D	C6 XGMB- E
			Invent.	Invent.	Invent.	Invent.
ASTM D1505	Densidad [g/cc]		0,936	0,935	0, 933	0,932
ASTM D1603	% Negro de carbón		2,59	2	2,33	2,18
ASTM D1238	I2 @ 190C/2,16 kg (g/10 min)		0,32	0,38	0,35	0,31
ASTM D6693	Tensión DM @ Fluencia (ppi)		125	109	121	108
	Tensión DM @ Fluencia (MPa) ((PSI))		13,9 (1.984)	12,5 (1.787)	12,45 (1.779)	11,5 (1.636)
	Tensión TD @ Fluencia (ppi)		117	118	115	108
	Tensión TD @ Fluencia (MPa) ((PSI))		13,0 (1.857)	13,5 (1.934)	11,8 (1.691)	11,5 (1.636)
	Tensión DM® Rotura (ppi)		293	286	316	300
	Tensión DM @ Rotura (MPa) ((PSI))	>3.800	32,6 (4.651)	32,8 (4.689)	32,5 (4.647)	31,8 (4.545)
	Tensión DT @ Rotura (ppi)		313	293	300	290
	Tensión DT @ Rotura (MPa) ((PSI))	>3.800	34,8 (4.968)	33,6 (4.803)	30,9 (4.412)	30,8 (4.394)
	% Elongación @ Fluencia DM		24	20	22	23
	% Elongación @ Fluencia DT		21	19	20	19
	% Elongación @ Rotura DM	>800%	942	966	1.049	1.082
	% Elongación @ Rotura DT	>800%	994	971	992	994

Tabla 10: Datos de perforación de lámina negra y desgarro

Ensayo/ Método		Requerimientos Industria	C6 XGMB-A	C6 XGMB- C	C6 XGMB-D	C6 XGMB-E
			inventiva	inventiva	inventiva	inventiva
ASTM D4833	Resistencia a la Perforación [kg] ((lbf))	373,7 N (84 lbf) @ 1.524 µm (60 milipulgadas)	52,2 (115)	56,7 (125)	51,3 (113)	49, 9 (110)
ASTM D1004	Resistencia al Desgarro DM [kg] ((lbs))	146,8 N (33 lbf) @ 1.524 µm (60 milipulgadas)	20,0 (44)	21,3 (47)	20,0 (44)	20,0 (44)
ASTM D1004	Resistencia al desgarro DT [kg] ((lbs))	146,8 N (33 lbf) @ 1.524 µm (60 milipulgadas)	20,4 (45)	20,4 (45)	20,4 (45)	19,5 (43)

Tabla 11: Datos de Tracción de la Lámina Natural

Ensayo/ Método	Producto	Requer. Industria	C6 XGMB-A	C6 XGMB- C	C6 XGMB-D	C6 XGMB-E
			inventiva	inventiva	inventiva	inventiva
	Tracción (natural)	Velocidad de avance de tipo IV, 5,08 cm/min (2 ppm)				
ASTM D5199	Espesor [µm] ((milipulgadas))		1.626 (64)	1.651 (65)	1.702 (67)	1.676 (66)
ASTM D1505	Densidad [g/cc]		0,925	0,925	0,922	0,921
ASTM D1603	% Negro de Carbón		0,01	0,01	0,01	0,01
ASTM D1238	I2 @ 190C/2,16 kg		0,35	0,41	0,39	0,32
ASTM D6693	Tensión DM @ Fluencia (ppi)		117	123	122	108
	Tensión DM @ Fluencia (MPa) ((PSI))		12,8 (1.828)	13,2 (1.892)	12,8 (1.821)	11,5 (1.636)
	Tensión DT @ Fluencia (ppi)		124	125	120	113
	Tensión DT @ Fluencia (MPa) ((PSI))		13,6 (1.938)	13,5 (1.923)	12,5 (1.791)	12,0 (1.712)
	Tensión DM @ Rotura (ppi)		276	277	285	294
	Tensión DM @ Rotura (MPa) ((PSI))	>26,6 (3.800)	30,2 (4.313)	29,8 (4.262)	29,8 (4.254)	31,2 (4.455)
	Tensión DT @ Rotura (ppi)		289	287	303	290
	Tensión DT @ Rotura (MPa) (PSD)	>26,6 (3.800)	31,6 (4.516)	30,9 (4.415)	31,7 (4.522)	30,8 (4.394)
	% Elongación @ Fluencia DM		21	23	23	23
	% Elongación @ Fluencia DT		19	20	22	22
	% Elongación @ Rotura DM		881	894	925	1.041
	% Elongación @ Rotura DT		901	945	979	1.025

ES 2 427 288 T3

Tabla 12: Datos de perforación de lámina natural y desgarro

Ensayo/ Método	Producto	Requerimientos Industria	C6 XGMB-A	C6 XGMB- C	C6 XGMB-D	C6 XGMB-E
			inventiva	inventiva	inventiva	inventiva
ASTM D4833	Resistencia a la Perforación [kg] (lbs)	373,7 N (84 lb) @ 1524 μm (60 milipulgadas)	55,8 (123)	53,1 (117)	50,4 (111)	47,6 (105)
ASTM D1004	Resistencia al Desgarro DM [kg] (lbs)	146,8 N (33 lbf) @ 1.524 μm (60 milipulgadas)	20,0 (44)	20,4 (45)	19,5 (43)	20,0 (44)
	Resistencia al Desgarro DT [kg] (lbs)	146,8 N (33 lbf) @ 1.524 μm (60 milipulgadas)	20,9 (46)	20,4 (45)	20,4 (45)	19,5 (43)

Tabla 13: Propiedades Físicas de Muestras Comparativas

Ensayo		Requerimientos Industria	C4 V 1	C4 V 2	C4 V3	C4 V 4	C4 V 5	C4 V 6	C4 V7	C4 V 8	C4 V 9
ASTM D-792	Densidad (g/10 min)	0,939 máx	0,920	0,919	0,920	0,919	0,919	0,919	0,922	0,921	0,921
ASTM D-1238	I2 g/10 min		0,54	0,52	1,07	1,08	0,82	0,64	0,26	0,14	0,15
ASTM D-1238	12 Post Combinación g/10 min		0,53	0,53	1,08	1,08	0,82	0,62	0,29	0,17	0,20
ASTM D-1238	15 g/10 min		2,06	2,10	4,08	4,07	3,04	2,52	1,23	0,72	0,73
ASTM D-1238	I10 g/10 min		8,51	8,21	15,41	15,25	11,62	9,76	5,35	3,49	3,61
ASTM D-1238	I21 g/10 min		39,61	39,97	74,70	72,59	54,93	48,09	29,13	20,91	21,12
	CMF I10/I2		16,0	15,4	14,3	14,1	14,2	15,8	18,4	20,5	18,0
	CMF I21/I2	100	74	75	69	67	67	78	100	123	106
	CMF I5/I2		3,9	3,9	3,8	3,8	3,7	4,1	4,3	4,2	3,6
	CMF I21/I5		19,3	19,1	18,3	17,8	18,1	19,1	23,6	29,0	29,1

Tabla 14: Datos de propiedades reológicas y estructura IR de muestras comparativas

	C4 V 1	C4 V2	C4 V3	C4 V 4	C4 V5	C4 V 6	C4 V 7	C4 V 8	C4 V9
Razón de Viscosidad [10-2/10+2] (rad/rad)	36	35	27	26	27	16	59	80	82
Razón Tan Delta [10-2/10+2] (rad/rad)	3,03	3,12	3,58	3,63	3,54	2,7	2,41	2,45	2,48
Trans/1.000 carbonos	0,14	0,12	0,18	0,18	0,14	0,14	0,13	0,13	0,14
Vinilos/1.000 carbonos	0,82	0,82	0,98	0,98	0,86	0,87	0,86	0,85	0,87
Metilos/1.000 carbonos	20,5	21,5	22,2	21,3	20,5	20,4	17,1	17	17,7

Tabla 15: Datos DSC de muestras comparativas

	C4 V 1	C4 V2	C4 V3	C4 V4	C4 V 5	C4 V6	C4 V 7	C4 V8	C4 V9
Punto de fusión (°C)	117,91	117,73	118,43	117,87	117,5	118,07	118,7	118,87	118,86
Calor de fusión (J/g)	141,1	140,5	143,4	140,1	139,8	142,7	147,2	147,4	143,7
Punto de crist., (°C)	105,79	105,52	106,15	106	105,12	105,7	106,76	107,15	106,62
Calor de Cristal., (J/g)	139,3	138,5	140	139,4	137	140,6	144	144,7	142,2

Tabla 16: Datos ATREF y GPC de Muestras Comparativas

	C4 V 1	C4 V 2	C4 V3	C4 V4	C4 V5	C4 V6	C4 V 7	C4 V 8	C4 V9
ATREF									
Fract. Alta Densidad (%)	4,1	6	6,1	1,8	2,2	5,5	9,7	7,1	9,7
Temp. Min. (°C)	94	92,7	93,8	96	96	93,2	92,3	94,3	92,3
Purga (%)	20,6	20,7	14,2	30,2	17,8	17,9	17,3	10,7	10,3
%SCB (calculado)	75,3	73,3	79,7	68	80	76,6	73	82,2	80
Ave Mv	68,919	46,970	73,215	72,758	69,812	75,373	8,121	92,848	83,881
MV SCB	64,041	38,993	78,564	84,291	67,558	72,583	79,393	91,648	85,969
Mv Purga	87,721	77,528	40,896	46,102	80,219	88,170	89,907	102,865	66,269
GPC Conv.									
Mn	11.290	11.430	8.230	8.470	10.630	10.320	11.200	13.150	11.140
Mp	108.640	101.880	97.110	100.020	104.180	102.490	107.150	124.110	120.080
Mz	524.000	424.900	583.100	553.600	517.600	533.600	388.500	611.600	589.100
Mp/Mn	9,6	8,9	11,8	11,8	9,8	9,9	9,6	9,4	10,8
GPC Abs.									
Mn	13.165	13.453	9.970	9.559	11.905	11.894	13.256	14.534	12.806

ES 2 427 288 T3

	C4 V 1	C4 V 2	C4 V3	C4 V4	C4 V5	C4 V6	C4 V 7	C4 V 8	C4 V9
ATREF									
Mp	109.010	110.170	95.450	93.340	100.450	102.310	110.230	124.000	119.260
Mp/Mn	8,3	8,2	9,6	9,8	8,4	8,6	8,3	8,5	9,3
Mz (BB)	627.900	589.300	557.300	573.000	601.100	571.300	575.000	591.300	609.200
Mz (abs)	579.000	617.500	547.500	452.700	567.800	559.000	523.100	522.800	538.800
Mz+1 (BB)	2.578.300	2.632.700	2.217.600	2.311.600	2.690.300	2.877.200	2.677.700	2.366.200	2.730.200
Mz (abs)/Mp (abs)	5,3	5,6	5,7	4,9	5,7	5,5	4,7	4,2	4,5
Mz+1(BB)/Mp (abs)	23,7	23,9	23,2	24,8	26,8	28,1	24,3	19,1	22,9
Mz/Mp Comparable	0,9	0,9	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,1	0,9

Tabla 17: Datos de tracción de placas moldeadas comparativos

Ensayo/ Método		Requer. Indust.	C4 V 1	C4 V 2	C4 V 3	C4 V 4	C4 V 5	C4 V 6	C4 V 7	C4 V 8	C4 V 9
	Tracción (placas) Tipo IV @ 5,08 cm/min (2-ppm), 1905 µm (75-milipulg..)	Tipo IV, 5,08 cm/min (2-ppm),									
ASTM D-638	Tensión @ Rotura (MPa) ((psi))	> 26,6 (3.800)	19,9 (2.841)	21,1 (3.011)	18,9 (2.704)	18,7 (2.664)	18,6 (2.654)	20,2 (2.881)	22,7 (3.240)	23,6 (3.370)	23,7 (3.388)
	% Elongación @ Rotura	>800%	813	857	835	838	787	826	806	771	798
	Tensión @ Fluencia (MPa) ((psi))		9,6 (1.364)	9,58 (1.367)	10,3 (1.477)	10,0 (1.424)	9,56 (1.362)	9,78 (1.397)	10,82 (1.545)	11,12 (1.588)	10,63 (1.519)
	% Elongación @ fluencia		14,5	15,1	13,5	13,2	15,5	13,8	13,1	13,23	13,39

Tabla 18: Propiedades físicas de muestras competitivas

Ensayo/Método	Producto	Requerimiento Industria	MARLEX 7104	MARLEX K203*	MARLEX K203*-2 ^a muestra
			competitiva	competitiva	Competitiva
ASTM D-792	Densidad (g/10 min)	0,939 máx	0,918	0,926	0,925

Ensayo/Método	Producto	Requerimiento Industria	MARLEX 7104	MARLEX K203*	MARLEX K203*-2ª muestra
			competitiva	competitiva	Competitiva
ASTM D-1238	I2 g/10 min		0,34	0,14	0,14
	I5 g/10 min		1,16	0,66	0,70
	I10 g/10 min			2,80	2,80
	I21 g/10 min		13,53	14,76	12,40
	CMF (I10/I2)			19,4	20,7
	CMF (I21/I2)	100	40	103	92
	CMF (I5/I2)		3,4	4,6	5,2
	CMF (I21/I5)		11,7	22,3	17,6

Tabla 19: Propiedades reológicas y estructura IR de muestras competitivas

Producto	MARLEX 7104	MARLEX K203	MARLEX K203 -2ª muestra
	competitiva	competitiva	Competitiva
Propiedades Reológicas			
Razón de Viscosidad (102/10+2) (rad/rad)	22	70	73
Razón Tan_Delta [10-2/10+2] (rad/rad)	3,8	2,62	2,52
Estructura IR			
Trans/ 1.000 carbonos	0,024	0,055	
Vinilos/ 1.000 carbonos	0,151	1,117	
Metilos/ 1.000 carbonos	12,8	4,16	

Tabla 20: Datos DSC de Muestras Competitivos

Producto	MARLEX 7104	MARLEX K203	MARLEX K203 -2ª muestra
Tipo de Muestra Patente	competitivo	competitivo	competitivo
Punto de Fusión (°C)	125,33	123,13	122,85
Calor de Fusión (J/g)	127,6	146,9	156,4
Punto de cristalización (°C)	112,42	111,3	111,91
Calor de Cristalización (J/g)	127,2	144,7	153,7

Tabla 21: Datos ATREF y GPC de Muestras Competitivos

Producto	MARLEX 7104	MARLEX K203
	competitiva	competitiva
Resultados ATREF		
Fracción de Alta Densidad (%)	30,6	9,8
Temp. Mín. (°C)	92,7	94,9

Producto	MARLEX 7104	MARLEX K203
	competitiva	competitiva
Purga (%)	24,1	19,1
% SCB (calculado)	45,3	71,1
Ave Mv	74.479	82.597
Mv SCB	76.431	84.902
Mv Purga	68.332	72.835
GPC Convencional		
Mn	31.170	8.930
Mp	135.730	135.210
Mz	430.400	766.100
Mp/Mn	4,4	15,1
GPC Absoluta		
Mn	33.199	11.568
Mp	147.140	127.270
Mp/Mn	4,4	11,0
Mz (BB)	542.600	514.900
Mz (abs)	565.400	514.400
Mz + 1 (BB)	1.290.300	1.173.100
Mz (abs)/Mp (abs)	3,8	4,0
Mz+1 (BB)/ Mp (abs)	8,8	9,2
Mz/Mp Comparable	1,0	0,7

Tabla 22: Datos de tracción de placa moldeada competitiva

Ensayo/ Método	Producto	Requerimiento Industria	MARLEX 7104	MARLEX K203
			competitiva	competitiva
	Tracción (placas) Tipo IV @ 5,08 cm/min (2-ppm), 1.905 µm (75-milipulg.)	Tipo IV, 5,08 cm/min (2-ppm)		
ASTM D638	Tensión @ Rotura (MPa) ((psi))	26,6 (3.800)	30,0 (4.285)	28,2 (4.028)
	% Elongación @ Rotura	>800%	819	799
	Tensión @ Fluencia (MPa) ((psi))		10,8 (1.547)	12,9 (1.842)
	% Elongación @ fluencia		13,3	11,9

Tabla 23: Datos de tracción de lámina negra competitiva

Ensayo/ Método	Producto	Requerimiento Industria	MARLEX 7104	MARLEX K203
			competitiva	competitiva
	Tracción (negro)	Velocidad de avance tipo IV, 5,08 cm/min (2-ppm)		
ASTM	Espesor [µm] ((milipulgadas))		1.422 (56)	1.524 (60)

Ensayo/ Método	Producto	Requerimiento Industria	MARLEX 7104	MARLEX K203
			competitiva	competitiva
DS199				
ASTM D6693	Tensión DM @ Fluencia (ppi)		103	127
	Tensión DM @ Fluencia (MPa) ((PSI))		12,9 (1.839)	14,8 (2.117)
	Tensión DT @ Fluencia (ppi)		101	123
	Tensión DT @ Fluencia (MPa) ((PSI))		12,6 (1.804)	14,4 (2.050)
	Tensión DM @ Rotura (ppi)		292	277
	Tensión DM @ Rotura (MPa) ((PSI))	> 26,6 (3.800)	36,5 (5.214)	32,3 (4.617)
	Tensión DT @ Rotura (ppi)		289	283
	Tensión DT @ Rotura (MPa) ((PSI))	> 26,6 (3.800)	36,1 (5.161)	33,0 (4.717)
	% Elongación @ Fluencia DM		22	19
	% Elongación @ Fluencia DT		19	16
	% Elongación @ Rotura DM	>800%	1.059	905
	% Elongación @ Rotura DT	>800%	1.053	892

Tabla 24: Datos de perforación de láminas negras y desgarro competitivos.

Ensayo/ Método	Producto	Requerimiento Industria	MARLEX 7104	MARLEX K203
			competitiva	competitiva
ASTM 4833	Resistencia a la Perforación [kg] ((lbs))	373,7 N (84 lbf) @ 1.524 µm (60 milipulgadas)	48,1 (106)	51,3 (113)
ASTM D1004	Resistencia al desgarro DM [kg] ((lbs))	146,8 N (33 lbf) @ 1.524 µm (60 milipulgadas)	17,7 (39)	19,1 (42)
	Resistencia al desgarro DT [kg] ((lbs))	146,8 N (33 lbf) @ 1.524 µm (60 milipulgadas)	17,2 (38)	19,1 (42)

Tabla 25: Datos de tracción de lámina natural competitivos

Ensayo/ Método		Requerimiento Industria	MARLEX 7104	MARLEX K203
	Tracción (natural)	Velocidad de avance tipo IV, 5,08 cm/min (2-ppm)		
ASTM D5199	Espesor (μm) ((milipulgadas))		1.499 (59)	1.499 (59)
ASTM D6693	Tensión DM @ Fluencia (ppi)		99	119
	Tensión DM @ Fluencia (MPa) ((PSI))		11,8 (1.678)	14,1 (2.017)
	Tensión DT @ Fluencia (ppi)		94	122
	Tensión DT @ Fluencia (MPa) ((PSI))		11,2 (1.593)	14,5 (2.068)
	Tensión DM @ Rotura (ppi)		294	276
	Tensión DM @ Rotura (MPa) ((PSI))	> 26,6 (3.800)	34,9 (4.983)	32,8 (4.678)
	Tensión DT @ Rotura (ppi)		313	276
	Tensión DT @ Rotura (MPa) ((PSI))	> 26,6 (3.800)	37,1 (5.305)	32,8 (4.678)
	% Elongación DM @ Fluencia		18	21
	% Elongación DT @ Fluencia		18	17
	% Elongación DM @ Rotura	>800%	1.041	869
	% Elongación DT @ Rotura	>800%	1.191	891

Tabla 33: Datos de tracción de lámina de muestras naturales competitivas

Ensayo/ Método		Requerimiento Industria	MARLEX 7104	MARLEX K203
			competitiva	competitiva
ASTM D4833	Resistencia a la Perforación [kg] ((lbs))	373,7 N (84 lbf) @ 1.524 μm (60 milipulgadas)	51,7 (114)	50,8 (112)
ASTM D1004	Resistencia al desgarro DM [kg] ((lbs))	146,8 N (33 lbf) @ 1.524 μm (60 milipulgadas)	17,2 (38)	19,5 (43)
	Resistencia al desgarro DT [kg] ((lbs))	146,8 N (33 lbf) @ 1.524 μm (60 milipulgadas)	18,1 (40)	18,6 (41)

Las láminas compuestas de las resinas inventivas se ensayaron y se demostró que satisfacían las propiedades físicas y mecánicas para los patrones del Instituto de Investigaciones en Geosintéticos para láminas de LLDPE, GM-17. La realización de tensión a la rotura conseguida, alrededor de 28 a 34,3 MPa (4.000 psi a 4.900 psi), era superior al requerimiento GM-17 de 26,6 MPa (3.800 psi). La realización de elongación a la rotura conseguida de alrededor de 940%-1.000%, fue también superior al requerimiento GM-17 de >800%. Las láminas inventivas presentaban propiedades de tracción mejoradas comparado con los ejemplos comparativos. Las resinas inventivas también presentaban excelente resistencia a la fusión, como es evidente por los caudales de masa fundida y en particular I21/I2 y/o datos de reología, por ejemplo, razón de viscosidad (10^{-2} rad/100 rad). Además, las resinas inventivas no son resinas diseñadas específicamente costosas (por ejemplo, diseñadas específicamente con peróxido u oxígeno) sino que aún tienen una excelente resistencia a la fusión, como se indica por sus altas razones de viscosidad (0,10 rad/100 rad).

Polímeros, Composiciones y Tubos Inventivos

Las muestras inventivas se polimerizaron en un reactor en fase gaseosa, en presencia de un catalizador de CrO fluorado o titanizado, activado a 825°C, con las composiciones apropiadas de gases (relaciones C6/C2 y similares). Las muestras inventivas emplearon el uso de 1-hexeno como comonomero. Se retiró el polímero granular del

reactor, se enfrió y se purgó de hidrocarburos residuales, de manera que no tuvo lugar degradación. Después se combinaron las muestras granulares, en condiciones de combinación suaves, con los aditivos apropiados (tipos primario y secundario) y se aglomeraron. Se realizó el ensayo, los métodos de ensayo anteriores, en resina aglomerada, placas moldeadas por compresión o tuberías extruidas.

5 Polimerización representativa

Se usó un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa como se describió previamente para la polimerización. Las condiciones de reacción y algunas propiedades de las resinas se enumeran en la Tabla 27. Se enumeran propiedades adicionales de las resinas en las Tablas 28-32. La resina inventiva tenía buenas propiedades mecánicas y reológicas. La FIG. 15 representa un perfil ATREF de la "Resina NT" comparativa y la FIG. 16 representa un perfil ATREF de la "Resina LLDPE 0,3 " inventiva. Las condiciones de extrusión de tubería para la resina inventiva se enumeran en la Tabla 33. Las propiedades de la tubería se enumeran en las Tablas 34 y 35. La Figura 17 representa los datos de "tensión circunferencial frente al tiempo de rotura" de la "Resina NT (12 tuberías ensayadas)" y la Figura 18 representa los datos de "tensión circunferencial frente al tiempo de rotura" de la "Resina de LLDPE 0,3 (35 tuberías ensayadas)." Para cada figura, algunos puntos de los datos se superponen debido a tiempos de rotura similares (ruptura por tensión) a niveles de tensión similares.

Tabla 27: Muestra de 1-Hexeno Inventiva

		Resina de LLDPE 0,3	
	unidades	Prom.	Desv. Est.
Reacción			
Temperatura de Lecho Fluidizado	°C	88,5	0,00
Temperatura del Gas Entrada	°C	81,4	0,64
Presión Total	MPa manométrica (psig)	2,44 (348)	0,3
Presión Parcial C ₂ H ₄	MPa absolutos (psia)	1,76 (250)	0,2
Velocidad de Alimentación H ₂	mili-kg/h (mili-lb/h)	27,8 (61,3)	0,85
Velocidad de Retroalimentación Añadida O ₂	mili-kg/h (mili-lb/h)	0,00	0,000
Velocidad de Alimentación C ₂ H ₄	kg/h (lb/h)	28,7 (63,3)	1,01
Velocidad de Alimentación C ₆ H ₁₂	kg/h (lb/h)	2,05 (4,53)	0,092
velocidad de Alimentación i-C ₅ H ₁₂	kg/h (lb/h)	0,43 (0,95)	0,013
Velocidad de Alimentación TEAL	mg/h	8,61	0,099
Carga de Cr de Catalizador	% en peso	0,20	
Velocidad de Alimentación de Catalizador	g/h	4,02	0,254
Velocidad de Ventilación C ₂ H ₄	kg/h (lb/h)	12,3 (27,2)	1,77
Velocidad de Ventilación C ₆ H ₁₂	kg/h (lb/h)	1,06 (2,345)	0,2561
Solubilidad de la Resina C ₆ H ₁₂	(lb/100 lb)	1,48	0,07
Razón de Alimentación O ₂ /C ₂	ppbv	0,0	0,00
Razón de Alimentación C ₆ /C ₂	kg/kg (lb/lb)	0,0032 (0,0715)	0,00237
Razón de Alimentación C ₆ /C ₂ No Ventilación	kg/kg (lb/lb)	0,0027 (0,0604)	0,00099
Razón de Alimentación TEAL/Cr	mol/mol	0,490	0,0362
Razón de Composición H ₂ /C ₂	mol/mol	0,050	0,0001
Razón de Composición C ₆ /C ₂	mol/mol	0,0287	0,00130
Composición i-C ₅	% en moles	0,17	0,024
Estático Promedio	Volts prom.	-43	1

		Resina de LLDPE 0,3	
	unidades	Prom.	Desv. Est.
Ancho de Banda Estático	60 volts	72	7
Velocidad Gas Superficial	m/s (pie/s)	0,53 (1,73)	0,004
Densidad Volumétrica Fluidizada	kg/m ³ (lb/pie ³)	286,7 (17,9)	0,26
Peso de Lecho Fluidizado	kg (lb)	57,6 (127)	0,8
Altura de Lecho Fluidizado 3,05 m Rx) (10 pie Rx))	m (pie)	2,26 (7,42)	0,141
Velocidad de Producción	kg/h (lb/h)	17,1 (37,8)	2,85
Tiempo de permanencia	h	3,37	0,242
Rendimiento Horario	kg/h/m ³ (lb/h/pie ³)	85,4 (5,33)	0,315
Relación Monómero Total	kg/kg (lb/lb)	0,82 (1,80)	0,116
Relación Monómero Total No Ventilación	kg/kg (lb/lb)	0,46 (1,015)	0,0007
Productividad de Catalizador	Mkg/kg (Mlb/lb) Cat	1,93 (4,26)	0,105
Productividad Cromo	MMkg/kg (MMlb/lb) Cr	0,97 (2,13)	0,053

Tabla 28: Densidad e índice de fusión

		Resina NT	Resina 0,3
Ensayo/ Método		comparación	inventivo
ASTM D-792-98	Densidad [g/cm ³]	0,9198	0,927
ASTM D-1238-04	I2 g/10 min @ 190C	0,62	0,25
	I10 g/10 min @ 190C	10,1	4,7
	I21 g/10 min @ 190C	48	20
	CMF (I10/I2)	16	19
	CMF (I21/I2)	78	80

Tabla 29: Propiedades Reológicas y Estructura IR

		Resina NT*	Resina 0,3
Ensayo/ Método		comparación	inventivo
Propiedades Reológicas			
	Razón de Viscosidad [10-2 / 10+2] de DMS	40	69
	Razón Tan Delta [10-2 / 10+2] de DMS	3,0	2,6
	Resistencia a la Fusión [cN]	7,5 - 8	8-8,5
Estructura IR			
D-6264-98	Trans/ 1.000 carbonos	0,080	0,101
D-6264-98	Vinilos/ 1.000 carbonos	0,92	0,95
D-2238-92	Metilos/ 1.000 carbonos	16,7	10,8

*Resina NT es un copolímero de etileno/buteno (LLDPE) preparado por un catalizador de cromo (esta resina está comercialmente disponible como Resina de Polietileno de Baja Densidad Lineal FINGERPRINT DFDA-7510 NT, disponible en The Dow Chemical Company).

Tabla 30: Datos ATREF y GPC

	Resina NT	Resina 0,3
ATREF		
Fracción de Alta Densidad [%]	8,9	19
Temp., Mínima [°C]	91,8	93,5
Purga [%]	17,5	14,5
% SCB [calculado]	73,6	66,5
Ave Mv	53.504	56.283
MV SCB	58.358	58.140
Mv Purga	30.057	45.332
GPC		
<i>GPC Convencional</i>		
Mn	7.620	9.430
Mp	105.540	124.160
Mz	575.200	594.500
Mp/Mn	13,9	13,2
<i>GPC Absoluta</i>		
Mn	7.434	9.717
Mp	103.180	128.640
Mp/Mn	13,9	13,2
Mz (BB)	536.400	559.200
Mz (abs)	529.400	547.100
Mz+1 (BB)	1.540.900	1.508.600
Mz (abs)/Mp (abs)	5,13	4,25
Mz+1 (BB)/Mp (abs)	14,93	11,73

Tabla 31: Datos DSC

		Resina NT	Resina 0,3
Resultados DSC	Punto de Fusión (°C)	118,62	122,91
	Calor de Fusión (J/g)	143,6	158,1
	Punto de cristalización (°C)	106,43	112,02
	Calor de Cristalización (J/g)	144,2	157,6

Tabla 32: Datos de módulo de tracción y de flexión – placa moldeada

		Resina NT	Resina 0,3
ASTM D638	Tracción (placas) - Tipo IV @ 5,08 cm/min (2-ppm), 1.905 µm (75 milipulg.)		
	Espesor prom. [cm] ([pulg.])	0,1946 (0,0766)	0,2012 (0,0792)
	Tensión @ Rotura (MPa) ((psi))	22,8 (3.251)	30,1 (4.300)
	% Elongación @ Rotura	713	565

ES 2 427 288 T3

		Resina NT	Resina 0,3
	Tensión @ Fluencia (MPa) ((psi))	11,2 (1.605)	14,9 (2.129)
	% Elongación @ fluencia	15,8	13,5
	Desv. Est.-Elongación a la Rotura	2,0056	0,2183
	Desv. Est.-Carga pico	2,61	8,33
	Desv. Est.-Tensión Pico	136	430
	Desv. Est.-Deformación a la Rotura	201	22
	Desv. Est.-Deformación a la Fluencia	2,024	0,3892
	Desv. Est.-TENSIÓN A LA ROTURA	136	430
	Desv. Est.-Tensión a la Fluencia	65	34
	Desv. Est.-Espesor	0,0015	0,0013
	Desv. Est.-Ancho	0	0
ASTM D790-03	Módulo de Flexión [MPa] ((psi))	402,8 (57.543)	588,3 (84.044)
	Desv. Est.-Módulo de Flexión	3.102	3.964

Tabla 33: Parámetros de Extrusión para Tubería DR 11 de "2,54 cm (1 pulgada)" para Resina de LLDPE 0,3

Boquilla 1 (°C) ((F))	199°C (390 F)
Zonas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 (°C) ((F))	Cada una a 199°C (390 F)
Cilindro 1 (°C) ((F))	193°C (380 F)
2 (°C) ((F))	196°C (385 F)
3 (°C) ((F))	199°C (390 F)
4 (°C) ((F))	199°C (390 F)
Masa fundida (sonda) (°C) ((F))	202°C (395 F)
Parámetros del Proceso	
Presiones Cilindro (MPa) ((psi))	8,05 (1.150)
RPM Tornillo	81
Amps Motor (%)	64,5
Velocidad extractor (m/min) ((pie/min))	7,07 (23,2)
Tanque de vacío (°C) ((F))	32 (90)
Vacío (cm de Hg) ((pulgadas Hg))	27,9 (11)
Temp., del baño enfriamiento rápido 1 (°C) ((F))	32 (90)
Temp., del baño enfriamiento rápido 2 (°C) ((F))	N/A
Velocidad (kg/h) ((lbs/h))	108 (238)
Brillo DO	Bien
DI	Bien
Fuera Placa Boquilla	
Humeante	Normal
Olor	Normal
Magnitud Tubería	
DO (cm) ((pulg.))	3,345 (1,317)

Pared (la más alta) (cm) ((pulgada))	0,3099 (0,122)
Pared (la más baja) (cm) ((pulgada))	0,305 (0,120)

Tabla 34: Regresión de Resina NT de Referencia ASTM D-2837

	Resina NT
DO Tubería Promedio (cm) ((pulgadas)) (n=12)	3,1 (1,2)
Espesor de pared Tubería Mínimo (cm) ((pulgadas))	0,185 (0,073)
SDR	16,44
SIDR	14,44
Temperatura de Ensayo (grados C)	23
Número de Puntos de Datos (# tuberías ensayadas)	12
Intersección en el eje Y	103,0
Pendiente de la línea	-32,9
Ecuación de regresión	$\log(t) = (103,0) + (-32,9) * \log(P)$
Desviación estándar de cálculo	0,4600288
nota: tanto "r" como "r2" usan rotura prevista	
Tiempo frente a tiempo de rotura real	
Coeficiente de correlación (r)	0,843
Valor r2:	0,711
Razón (LCL/LTHS)	0,904
Tensión Hid. a Largo Plazo (100.000 horas)	952
Límite Confianza Inferior (97,5%)	860
Base de Diseño Hidrostático	800

Tabla 35: Regresión de Resina de LLDPE 0,3 ASTM D-2837

	LLDPE 0,3 (inventivo)
DO Tubería Promedio (cm) ((pulgadas)) (n=35)	3,345 (1,317)
Espesor pared Tubería Mínimo (cm) ((pulgadas))	0,305 (0,120)
SDR	10,98
SIDR	8,98
Temperatura Ensayo (grado C)	23
Número de puntos de datos (# tuberías ensayadas)	35
Intersección en el eje Y	137,8
Pendiente de la línea	-44,29
Ecuación regresión	$\log(t) = (137,8) + (-44,29) * \log(P)$
Desviación estándar de cálculo	0,4233
nota: tanto "r" como "r2" usan rotura prevista	
Tiempo frente a tiempo de rotura real	
Coeficiente de correlación (r)	0,494
Valor r2	0,244

Razón (LCL/LTHS)	0,978
Tensión Hid. a Largo Plazo (100.000 horas)	997
Límite Confianza Inferior (97,5%)	975
Base de Diseño Hidrostático	1.000

- 5 La tubería extruida de la resina inventiva se ensayó en el estado sólido y se demostró que satisfacía la categoría de realización "HDB a 7 MPa (1.000 psi) a 23°C" por ASTM D-2837 consiguiendo un LTHS de 6,98 MPa (997 psi). La resina inventiva consiguió la mejora, mientras mantenía excelente procesabilidad, evidente por un caudal de masa fundida, I21/I2, de 80 y una razón de viscosidad (10^{-2} rad/100 rad) de 69, incluso a un peso molecular alto, como se indicó por I2 de 0,25 g/10 min. Esta resistencia hidrostática mejorada permite una disolución eficaz más costosa para tubos/sistemas de tuberías, utilizando polímeros a base de etileno de baja densidad lineal, en vez de mezclas post-reactor o de reactor in-situ costosas o resinas diseñadas específicamente costosas.

REIVINDICACIONES

1. Un interpolímero a base de etileno que comprende las siguientes características:
 - a) una densidad de 0,910 a 0,930 g/cc cuando se mide mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B;
 - b) un índice de fusión (I2) de 0,1 a 0,5 g/ 10 min cuando se mide mediante ASTM-1238-04, 2,16 kg, a 190°C y
 - 5 c) una fracción de alta densidad en una curva ATREF de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), que eluye por encima de 92°C, de mayor que 10 por ciento a menor que 28 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total y
 - d) una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC.
- 10 2. El interpolímero a base de etileno según la reivindicación 1, en el que el interpolímero se polimeriza usando un catalizador de cromo.
3. El interpolímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el interpolímero presenta una relación I21/I2 mayor que, o igual a, 80.
4. El interpolímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el interpolímero presenta una relación I21/I2 menor que, o igual a, 150.
- 15 5. Una composición que comprende el interpolímero a base de etileno según cualquiera de las reivindicaciones previas.
6. La composición según la reivindicación 5, en la que la composición comprende más de 80 por ciento en peso del interpolímero a base de etileno, basado en el peso total de la composición.
- 20 7. Un artículo que comprende al menos un componente compuesto de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 5-6.
8. El artículo según la reivindicación 7, en el que el artículo presenta un porcentaje de elongación mayor que, o igual a, 700 por cien cuando se determina por ASTM D-638, usando una muestra de tipo IV hecha de una placa moldeada por compresión según ASTM D-4703 Anexos A1 - A7 y procedimiento C.
9. Una composición que comprende un interpolímero a base de etileno que comprende las siguientes características:
 - 25 a) una densidad de 0,919 a 0,928 g/cc cuando se mide mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B;
 - b) un índice de fusión (I2) de 0,1 a 0,8 g/10 min cuando se mide mediante ASTM-1238-04, 2,16 kg, a 190°C y
 - c) una fracción de alta densidad en una curva ATREF de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), que eluye por encima de 92°C, de mayor que 10 por ciento a menor que 28 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total y
 - 30 d) una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC.
10. La composición según la reivindicación 9, en la que la composición comprende más de 80 por ciento en peso del interpolímero a base de etileno, basado en el peso total de la composición.
11. Un artículo compuesto de la composición según la reivindicación 9 o la reivindicación 10.
12. Un tubo hueco que comprende al menos un componente compuesto de una composición que comprende un interpolímero a base de etileno que comprende las siguientes características:
 - 35 a) una densidad de 0,919 a 0,928 g/cc cuando se mide mediante ASTM D-792-98, método de ensayo B;
 - b) un índice de fusión (I2) cuando se mide mediante ASTM-1238-04, 2,16 kg, a 190°C de 0,1 a 0,8 g/10 min y
 - c) una fracción de alta densidad en una curva ATREF de distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), que eluye por encima de 92°C, de mayor que 10 por ciento a menor que 28 por ciento del área de la curva SCBD ATREF total y
 - 40 d) una distribución de peso molecular absoluta, Mp/Mn, mayor que 11,5, cuando se determina por GPC,
- en el que el tubo presenta una base de diseño hidrostático (HDB) de al menos 7 MPa (1.000 psi) a 23°C por el método de regresión ASTM D-2837.
13. El tubo según la reivindicación 12, en el que el interpolímero presenta una relación I21/I2 mayor que, o igual a, 50.
- 45

14. El tubo según la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en el que el interpolímero presenta una relación I_{21}/I_2 menor que, o igual a, 120.

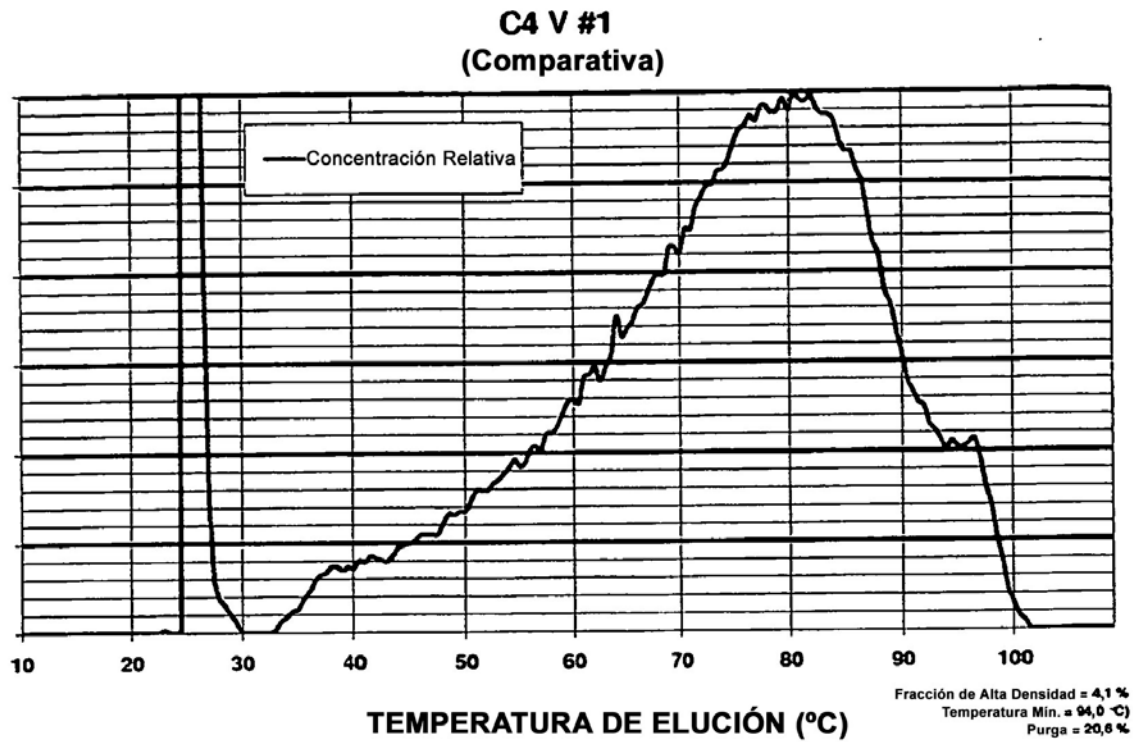


FIGURA 1

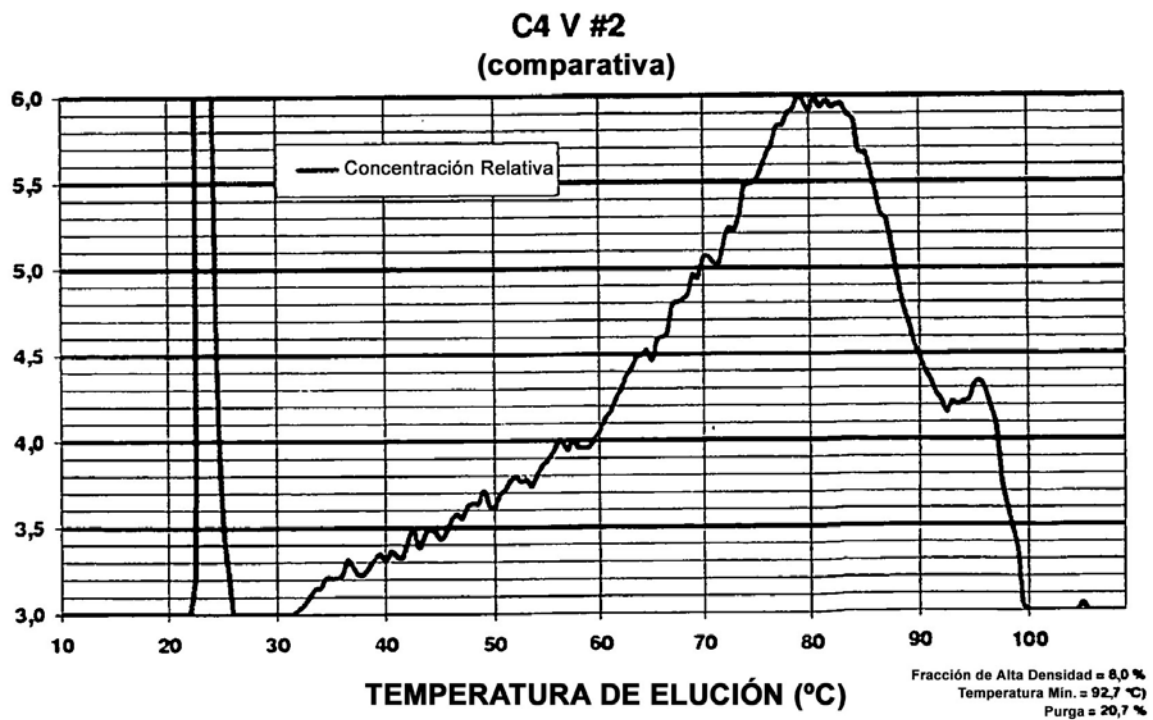


FIGURA 2

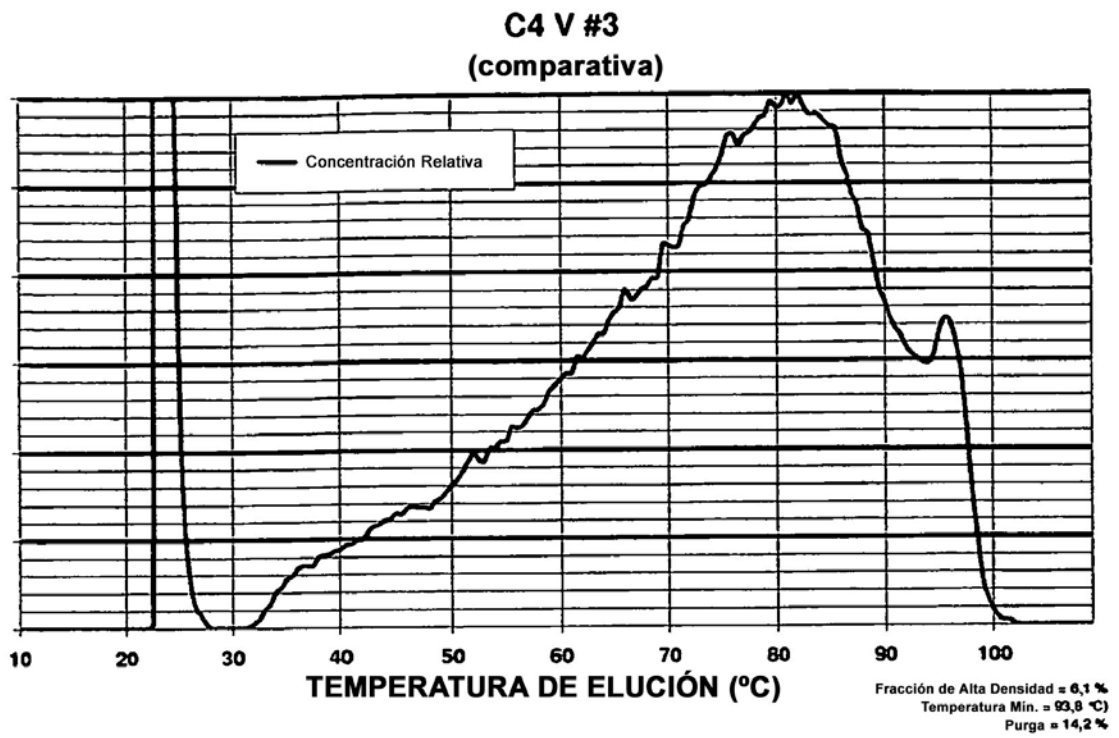


FIGURA 3

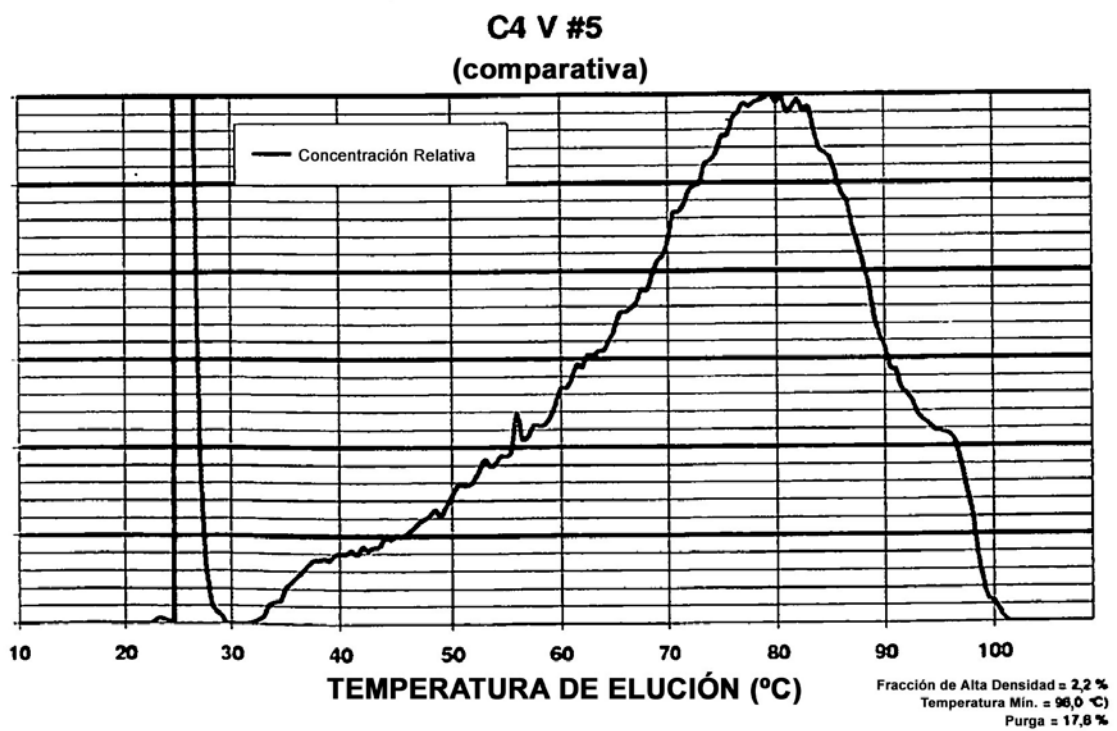


FIGURA 4

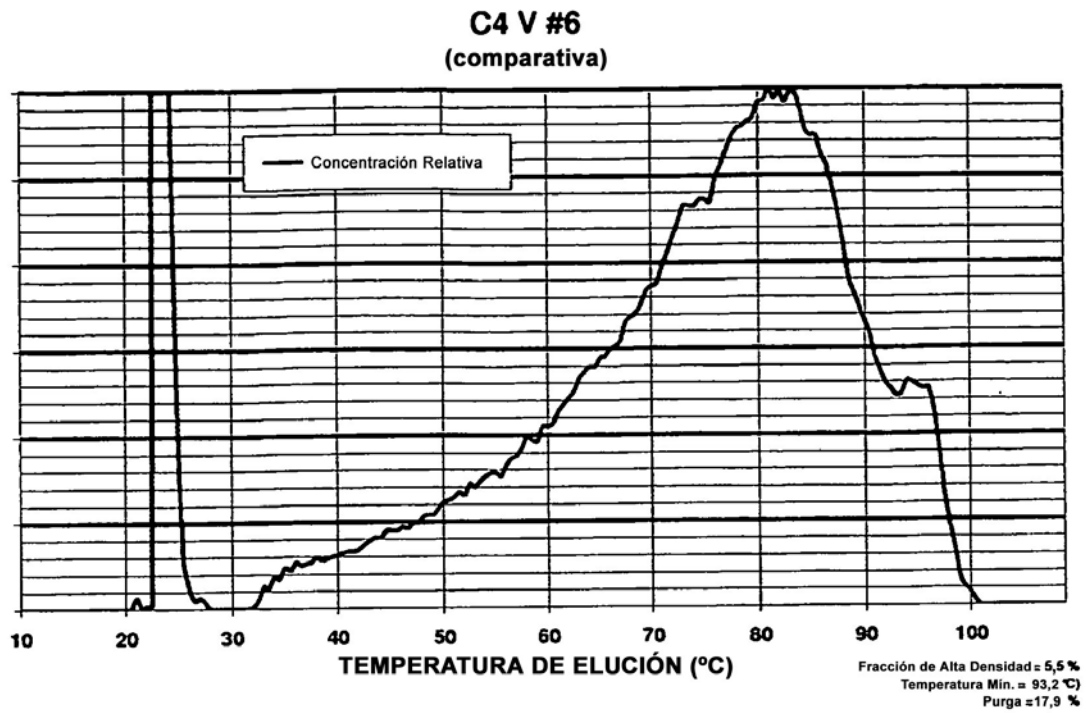


FIGURA 5

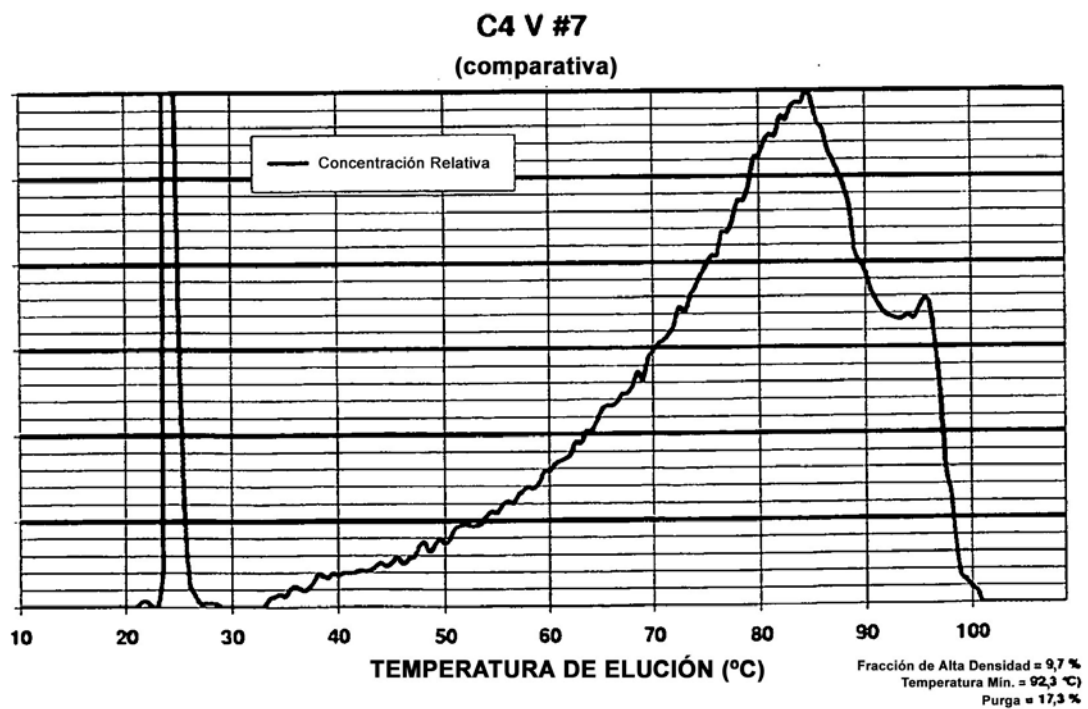


FIGURA 6

C4 V #8
(comparativa)

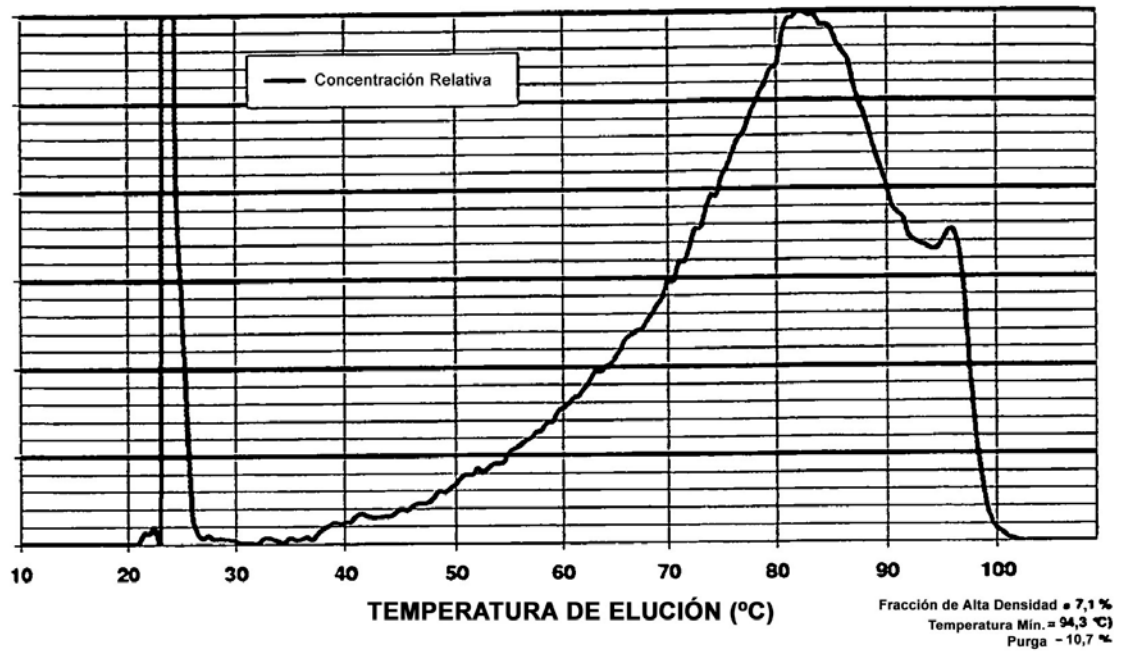


FIGURA 7

C4 V #9
(comparativa)

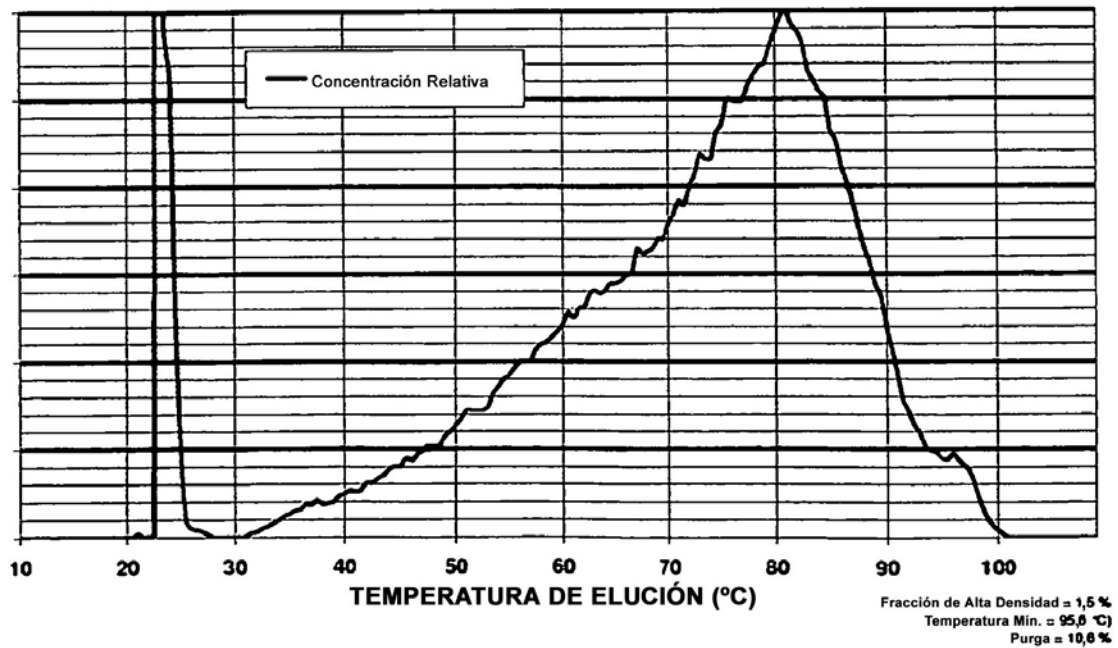


FIGURA 8

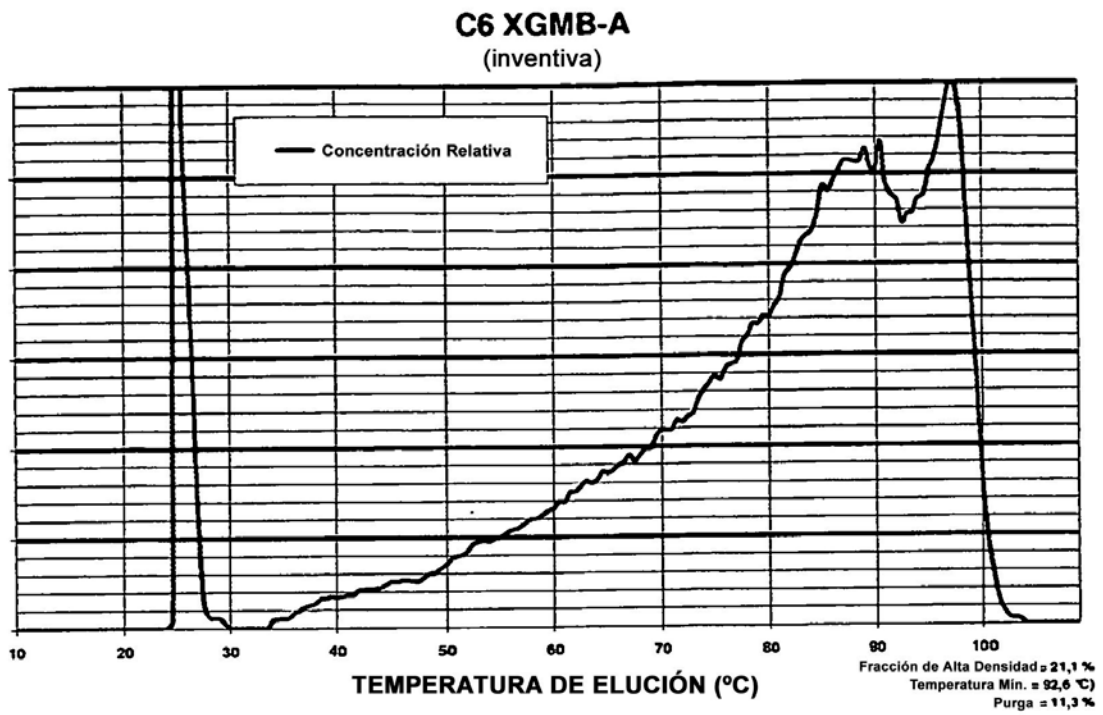


FIGURA 9

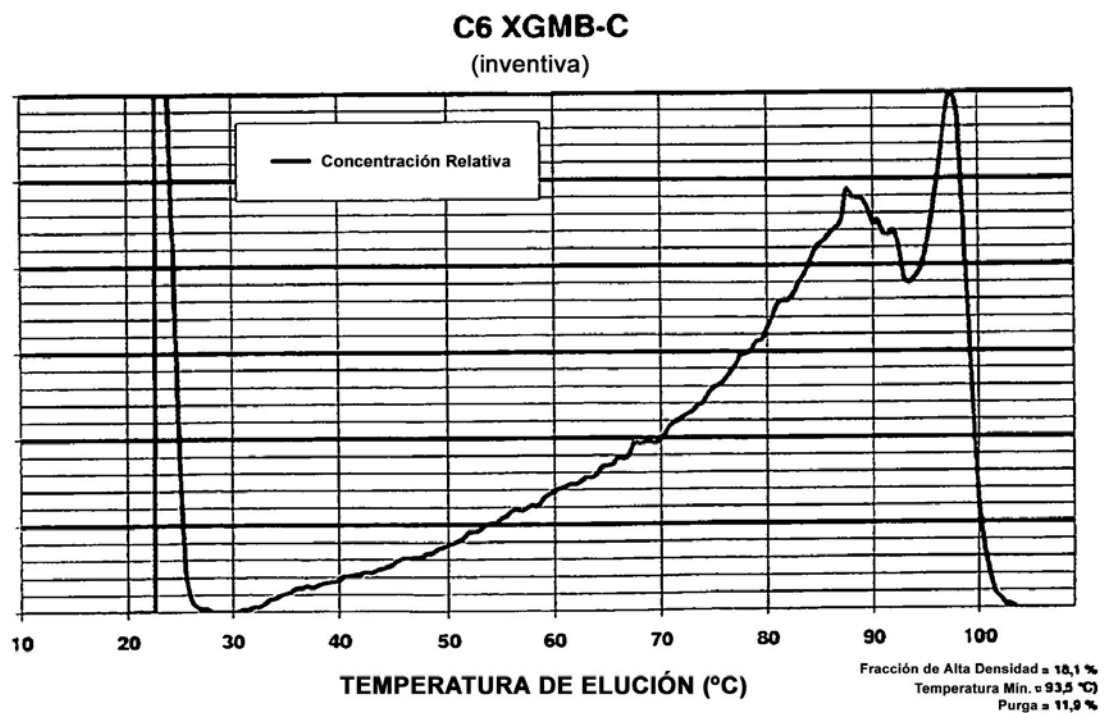


FIGURA 10

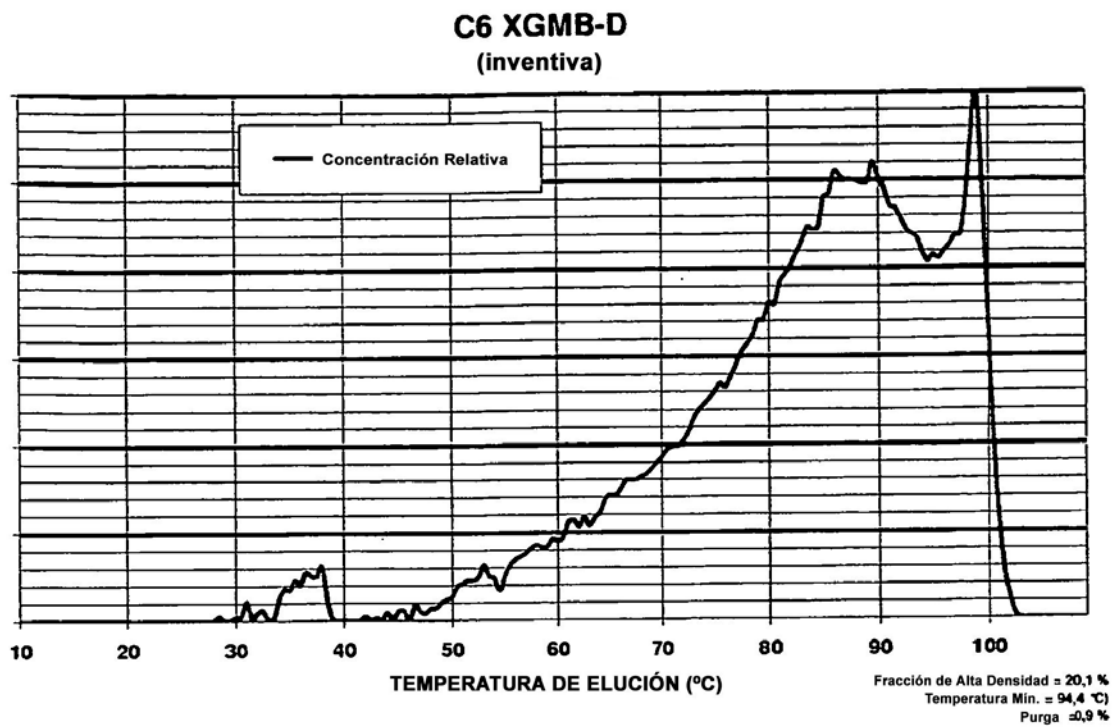


FIGURA 11

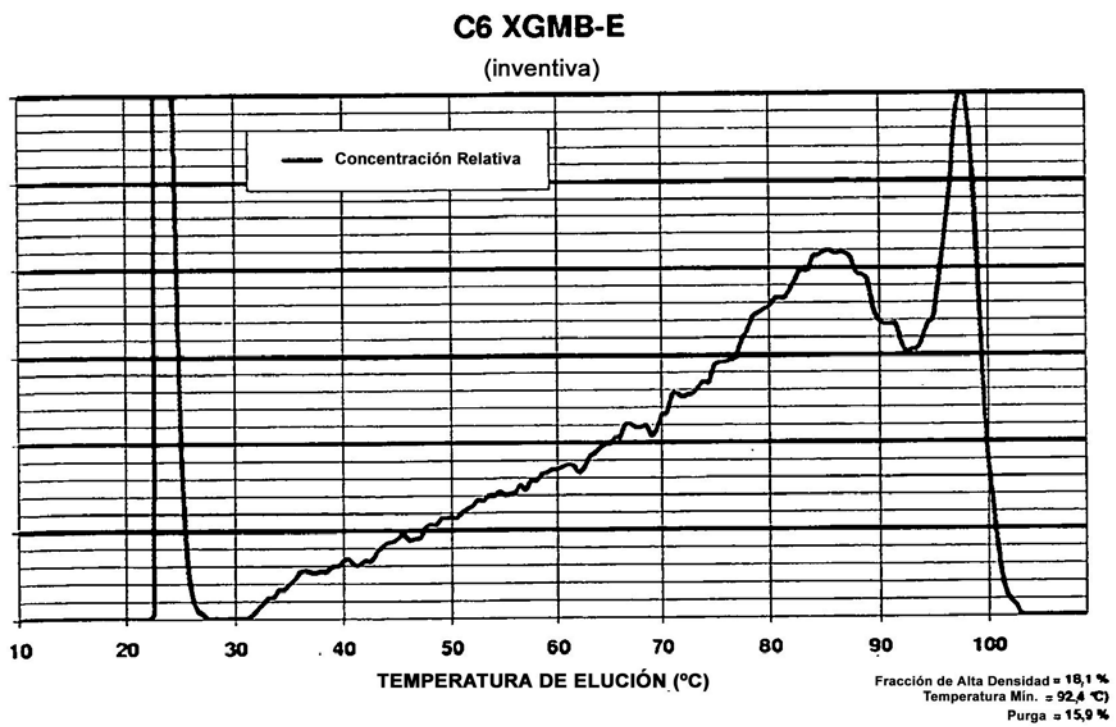


FIGURA 12

Marlex 7104
(competitiva)

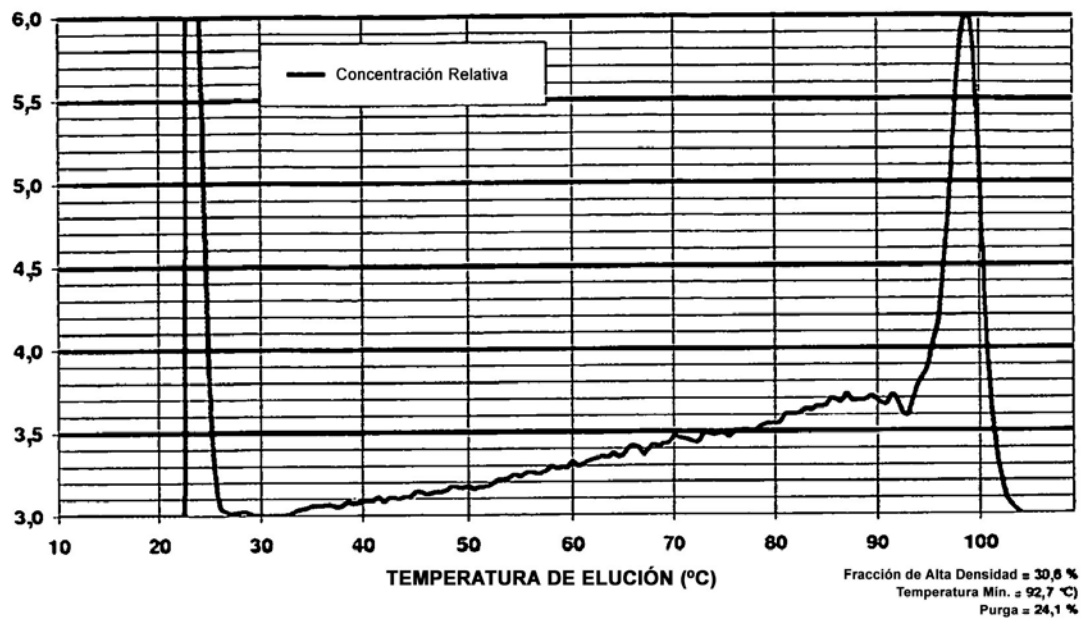


FIGURA 13

Marlex K203
(competitiva)

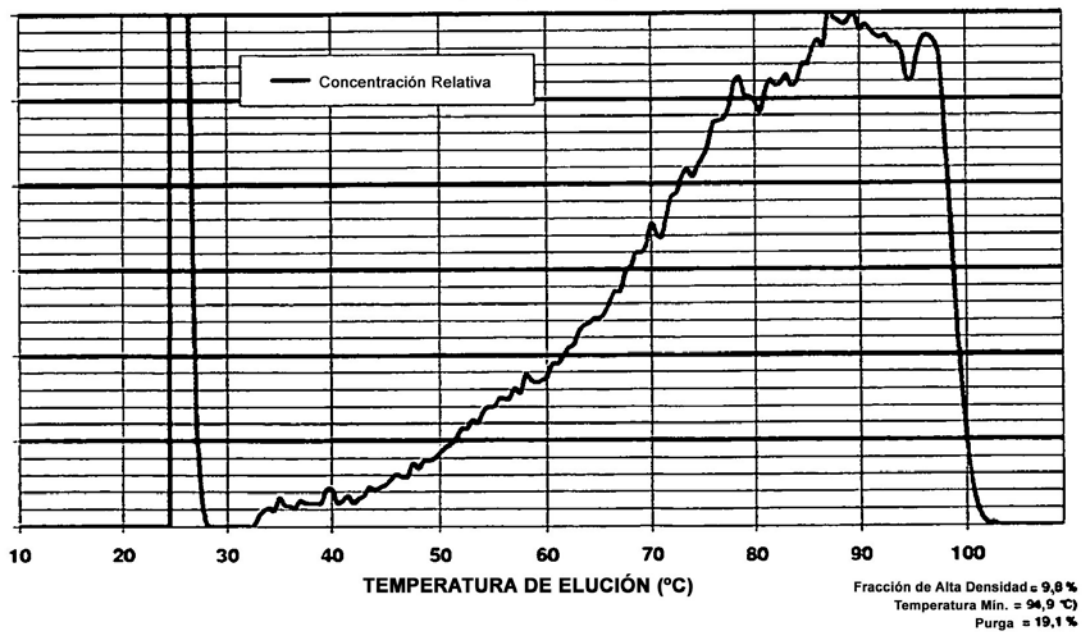


FIGURA 14

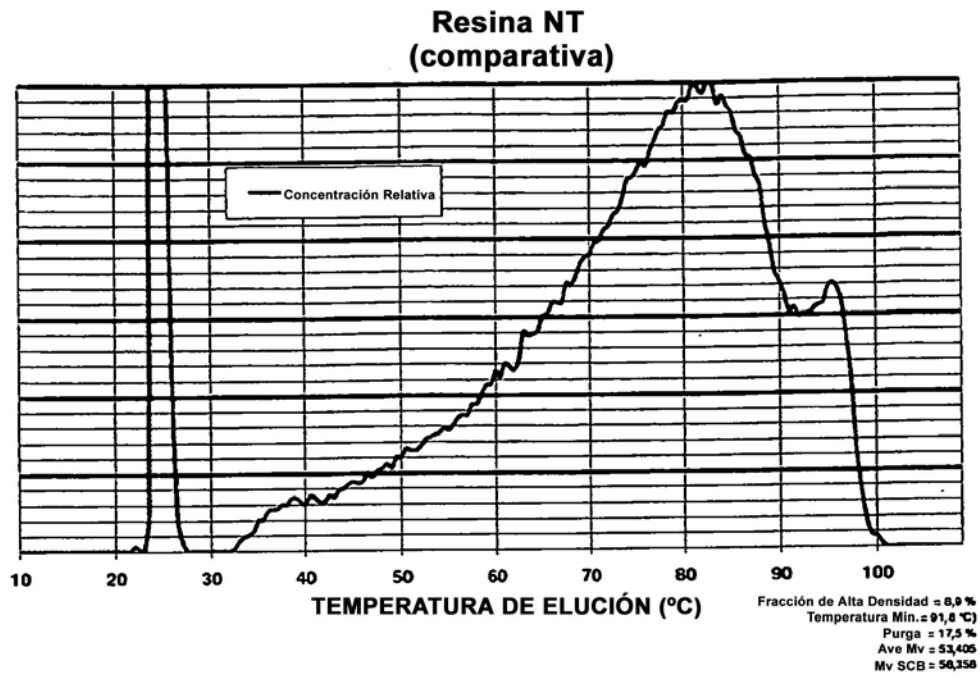


FIGURA 15

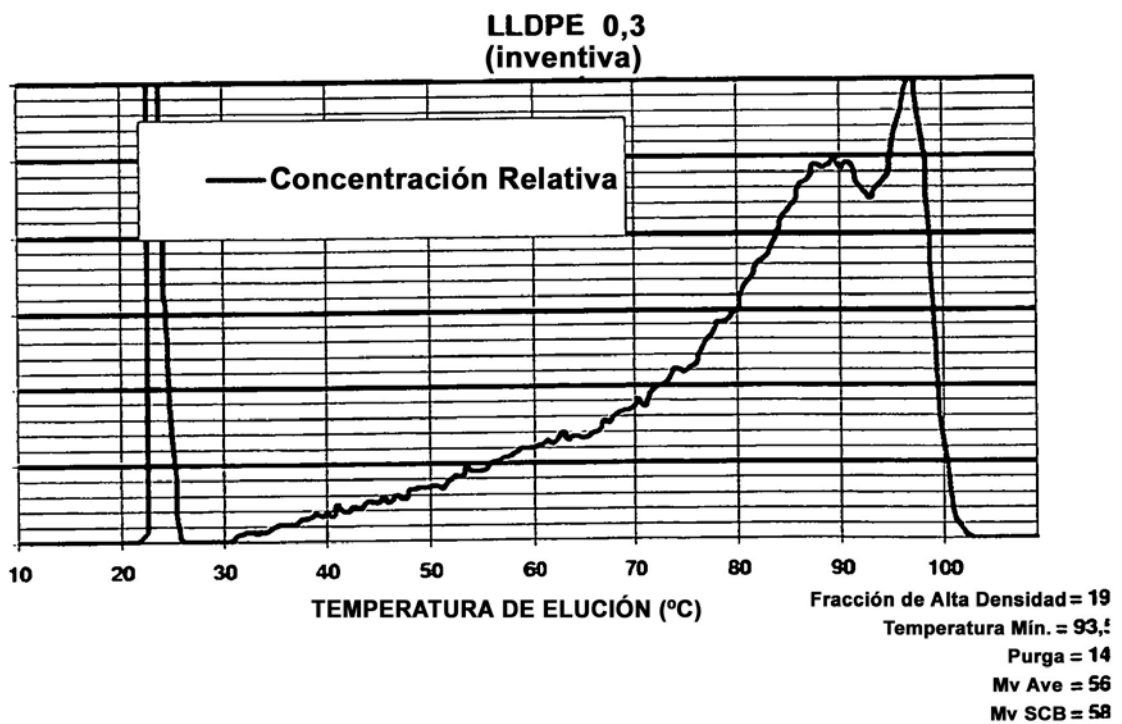


FIGURA 16

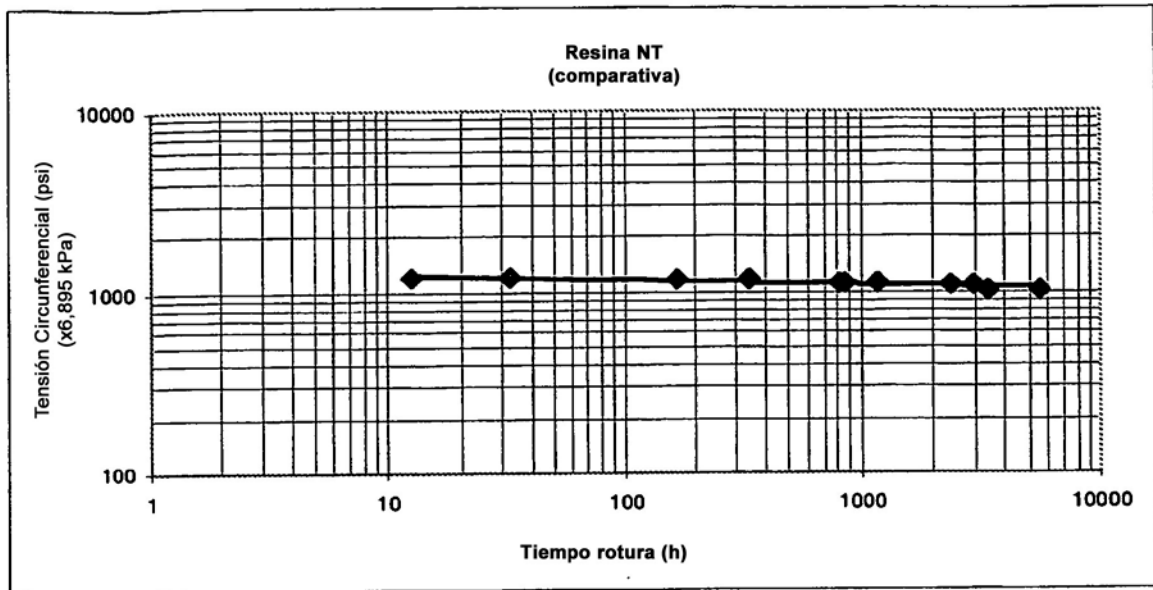


FIGURA 17

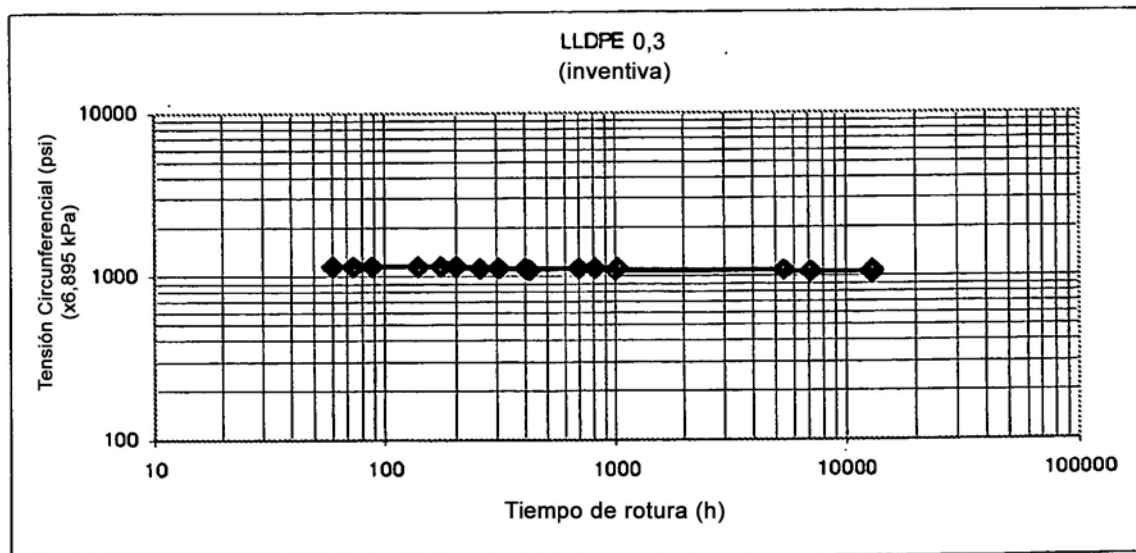


FIGURA 18