

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 804**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2006 E 06827204 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 1943307**

54 Título: **Composiciones de polietileno multimodal y tuberías hechas a partir de la misma composición de polietileno multimodal**

30 Prioridad:

**02.11.2005 US 264900**

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

**22.06.2016**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.0%)  
10001 SIX PINES DRIVE  
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**MARTIN, JOEL L.;  
JAYARATNE, KUMUDINI C.;  
THORN, MATTHEW G.;  
LANIER, J. TODD;  
MCDANIEL, MAX P.;  
YANG, QING;  
JENSEN, MICHAEL D.;  
DESLAURIERS, PAUL J. y  
KRISHNASWAMY, RAJENDRA K.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 574 804 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de polietileno multimodal y tuberías hechas a partir de la misma composición de polietileno multimodal

### Campo de la invención

- 5 La presente descripción se refiere a composiciones de polietileno multimodal y a la tubería hecha a partir de la misma, más específicamente a composiciones de polietileno bimodal para la fabricación de tuberías clasificadas de alta presión.

### Antecedentes de la invención

- 10 Las tuberías poliméricas han sustituido a las tuberías de metal en muchas aplicaciones, tales como el transporte de fluidos a alta presión. Las tuberías poliméricas tienen varias ventajas sobre las tuberías de metal que incluyen ser de peso relativamente más ligero, más resistentes a la corrosión, de bajo costo, más aislantes térmicamente y eléctricamente, más resistentes, más duraderos, y de más fácil conformado durante su fabricación. Tales tuberías están expuestas a numerosas tensiones durante su vida útil que pueden resultar en la formación de fisuras o roturas que son caras de reparar, especialmente en situaciones en las que la tubería está enterrada en una estructura o en el terreno. Para tales tuberías poliméricas puede ser necesario que cumplan con los estándares definidos por la industria en función de su uso previsto. El material polimérico usado en la fabricación de la tubería a menudo se ha optimizado para proporcionar un artículo de uso final más duradero.

- 20 Los compuestos de polietileno se conocen para la producción de tuberías para el transporte de fluidos a presión. Tales tuberías pueden requerir una gran rigidez, en combinación con una alta resistencia frente al crecimiento lento de fisuras así como resistencia a la propagación de fisuras que proporciona resistencia al impacto. Las tuberías de polietileno se usan ampliamente ya que son ligeras y se pueden ensamblar fácilmente mediante soldadura por fusión. Las tuberías de polietileno hechas a partir de estos compuestos de polietileno generalmente tienen una buena resistencia a la tensión de formación de fisuras. Sin embargo, cuando estas tuberías están embebidas o colocadas sobre un suelo que comprende rocas y piedras, puede ocurrir el rayado de las tuberías dando lugar al crecimiento de fisuras. Por otra parte, se pueden producir cargas puntuales sobre la tubería por el impacto con las rocas y que también dan lugar al crecimiento de fisuras.

- 30 El Documento de Patente de Número WO 2007/024773 describe composiciones de catalizador que comprenden un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un soporte-activador, y un compuesto órgano-aluminio. Las composiciones proporcionan polímeros de etileno con un HLMI de desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25, una densidad de polímero de desde aproximadamente 0,920 a aproximadamente 0,965, y una polidispersidad de desde aproximadamente 3,0 a aproximadamente 30.

- 35 El Documento de Patente de Número WO 2005/108484 describe resinas de polietileno bimodal en las que el componente de copolímero de etileno de alto peso molecular tiene típicamente una relativamente estrecha distribución de pesos moleculares, con un contenido de ramificación de cadena corta que es substancialmente constante a lo largo de su distribución de pesos moleculares.

- 40 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2004/0034169 describe una composición de polímero que comprende un componente de polímero de etileno de bajo peso molecular y un componente de polímero de etileno de alto peso molecular.

- Por lo tanto hay una necesidad de composiciones poliméricas y métodos de fabricación de tuberías poliméricas mejoradas.

### Resumen de la invención

- 45 En la presente invención se describe una composición de polietileno multimodal con al menos dos componentes de polietileno, en donde cada componente tiene una distribución de pesos moleculares de igual a o menor de 5, un componente tiene un peso molecular mayor que el otro componente, y el componente de peso molecular más alto tiene un valor del parámetro "a" de igual a o mayor de 0,35 cuando se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con  $n = 0$ .

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 presenta un gráfico de la viscosidad de cizalla cero como una función del peso molecular promedio en peso.

### 50 Descripción detallada

En la presente invención se describen composiciones de polietileno (PE, del inglés polyethylene) multimodal, tuberías de PE, y los métodos de fabricación de las mismas. Tales métodos pueden comprender preparar una

composición de PE multimodal y conformar la composición en una tubería. La composición de PE multimodal puede comprender una resina base de PE y opcionalmente aditivos o modificadores. En un aspecto, la composición de PE multimodal comprende una resina de PE bimodal y la tubería preparada a partir de la misma puede mostrar propiedades mecánicas suficientes para justificar la clasificación PE-100.

5 La resina base de PE puede ser una resina multimodal. En la presente invención, la "modalidad" de una resina de polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso del polímero en función de sus pesos moleculares. La fracción en peso del polímero se refiere a la fracción en peso de las moléculas de un tamaño dado. Un polímero con una curva de distribución de pesos moleculares que muestra un único pico se puede denominar como un polímero unimodal, un polímero con una curva que muestra dos picos distintos se puede denominar como polímero bimodal, un polímero con una curva que muestra tres picos distintos se puede denominar como polímero trimodal. Los polímeros con curvas de distribución de pesos moleculares que muestran más de un pico se pueden denominar colectivamente como polímeros o resinas multimodales.

15 Una resina de polímero puede tener dos o más componentes que pueden ser distinguibles uno del otro, por ejemplo en base a su composición individual y/o en base a su distribución de pesos moleculares. Para cada componente individual de la resina de polímero se puede preparar una curva de distribución de pesos moleculares. Por ejemplo, la curva de distribución de pesos moleculares para los componentes individuales de la resina de polímero puede mostrar un único pico y por lo tanto será unimodal. Las curvas de distribución de pesos moleculares para los componentes individuales se pueden superponer sobre una gráfica común para formar la curva de distribución de pesos para la resina de polímero en su conjunto. Tras dicha superposición, la curva resultante para la resina del polímero en su conjunto puede ser multimodal o mostrar  $n$  picos distintos que se corresponden a los  $n$  componentes del polímero de diferentes distribuciones de pesos moleculares. Por ejemplo, una resina de polímero bimodal puede mostrar dos picos distintos que corresponden a dos componentes individuales. Por ejemplo, una resina de polímero bimodal puede tener un primer componente que generalmente puede estar caracterizado como un componente de polímero de peso molecular más alto y un segundo componente que generalmente puede estar caracterizado como un componente de polímero de peso molecular más bajo. Una composición de polímero trimodal puede mostrar tres picos distintos que se corresponden a tres componentes de polímero individuales. Alternativamente, la superposición de las curvas de distribución de pesos moleculares de los componentes individuales puede mostrar un único pico que se amplía en comparación con las curvas para los componentes individuales correspondientes a las fracciones de polímero con distribuciones de pesos moleculares diferentes pero que se superponen. En un aspecto, la composición de PE multimodal comprende una resina base de PE bimodal y se conoce como una composición de polietileno bimodal (BPEC, del inglés bimodal polyethylene composition). El resto de la discusión se centrará en una BPEC entendiendo que se pueden emplear otras composiciones poliméricas, por ejemplo con diferente modalidad, en diversos aspectos y formas de realización como sería evidente para un experto en la técnica.

35 Los componentes individuales de la BPEC pueden comprender un homopolímero, un copolímero, o mezclas de los mismos. En un aspecto, los componentes de la BPEC pueden ser un copolímero que comprende un polímero de etileno con uno o más comonómeros tal como alfa-olefinas. En un aspecto, la BPEC comprende un componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular más alto (HMW, del inglés higher molecular weight) y un componente de etileno/1-olefina de peso molecular más bajo (LMW, del inglés lower molecular weight). El comonómero del componente de HMW de la BPEC puede ser el mismo o diferente que el comonómero del componente de LMW. Ejemplos de comonómeros adecuados incluyen sin limitación a los hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y mezclas de los mismos. En un aspecto, el comonómero para el componente de HMW y para el componente de LMW de la BPEC es 1-hexeno. En un aspecto, la cantidad de comonómero en el componente de HMW de la BPEC es igual a o mayor de 1,5 veces la cantidad del comonómero en el componente de LMW, expresándose cada una como el número de ramificaciones de cadena corta (SCB, del inglés short chain branches) por cada 1.000 átomos de carbono totales. En la presente invención se describen con más detalle los métodos para la determinación de la SCB.

50 Tales BPECs se pueden preparar por cualquier medio conocido para un experto en la técnica, por ejemplo empleado un sistema de múltiples catalizadores o variando los comonómeros en la reacción de polimerización como se describirá en más detalle en la presente invención. Tales BPECs pueden tener una variedad de propiedades y parámetros que se describen a continuación ya sea de forma individual o en combinación. Los métodos específicos para la determinación de estas propiedades y parámetros se describen en detalle en la presente invención en la sección de Ejemplos.

55 La BPEC se puede caracterizar por la relación en peso de los componentes de la misma. La BPEC con un componente de HMW y un componente de LMW puede tener una relación de componente de HMW a componente de LMW de igual a o mayor de 0,5, alternativamente igual a o mayor de 1,0, alternativamente igual a o mayor de 2. En un aspecto, la relación de componente de HMW a componente de LMW es igual a o mayor de 0,5 e igual a o menor de 2.

La BPEC se puede caracterizar además por el grado de ramificación presente en los componentes individuales y/o en la composición en su conjunto. La ramificación de cadena corta (SCB) se conoce por sus efectos sobre las propiedades del polímero tales como rigidez, propiedades de tracción, resistencia al calor, dureza, resistencia a la permeación, retracción, resistencia a la fluencia, transparencia, resistencia a la fisuración por tensión, flexibilidad, resistencia al impacto y sobre las propiedades en estado sólido de polímeros semi-cristalinos tales como el polietileno, mientras que la ramificación de cadena larga (LCB, del inglés long chain branching) ejerce sus efectos sobre la reología del polímero. El componente de HMW de la BPEC puede contener igual a o menos de una ramificación de cadena larga (LCB) por aproximadamente 10.000 átomos de carbono totales (aproximadamente 1/10.000), alternativamente igual a o menos de una LCB por aproximadamente 100.000 átomos de carbono totales (aproximadamente 1/100.000), o alternativamente igual a o menos de una LCB por aproximadamente 1.000.000 átomos de carbono totales (aproximadamente 1/1.000.000).

La composición BPEC en su conjunto puede tener una relación de SCB en el componente de HMW a SCB en el componente de LMW, conocida como relación de segregación de SCB, de igual a o mayor de 1, alternativamente igual a o mayor de 1,5, o alternativamente, igual a o mayor de 2.

La distribución de pesos moleculares (MWD, del inglés molecular weight distribution) de la BPEC se puede caracterizar por la relación de peso molecular promedio en peso a peso molecular promedio en número, que también se conoce como el índice de polidispersidad (PDI, del inglés polydispersity index) o más simplemente como polidispersidad. El peso molecular promedio en número es la media común de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculados midiendo el peso molecular de  $n$  moléculas del polímero, sumando los pesos, y dividiéndolos por  $n$ . El peso molecular promedio en peso describe la distribución de los pesos moleculares de una composición de polímero y se calcula según la ecuación 1:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

donde  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ . Todos promedios de los pesos moleculares se expresan en gramos por mol (g/mol).

Los componentes individuales de la BPEC (por ejemplo, el componente de LMW y el componente de HMW) pueden tener distribuciones estrechas de pesos moleculares (MWD). Más específicamente, el componente de HMW tiene un PDI de igual a o menor de 5, alternativamente igual a o menor de 4, alternativamente igual a o menor de 3,5, o alternativamente, igual a o menor de 3. El componente de LMW tiene un PDI de igual a o menor 5, alternativamente igual a o menor de 4, o alternativamente, igual a o menor de 3. La composición BPEC resultante (es decir, que incluye los componentes de LMW y de HMW) puede tener una amplia MWD de igual a o mayor de 6, alternativamente igual a o mayor de 10, o alternativamente igual a o mayor de 15. El peso molecular promedio en peso,  $M_w$ , del componente de HMW puede ser igual a o mayor de 9, 10, 15, o 20 veces el  $M_w$  del componente de LMW. En un aspecto, el  $M_w$  del componente de HMW es 15 veces el  $M_w$  del componente de LMW.

La BPEC se puede caracterizar además por tener una amplitud reológica limitada. El componente de HMW de la composición bimodal tiene valores del parámetro "a" de igual a o mayor de 0,35, o alternativamente igual a o mayor de 0,4 cuando los datos de reología se ajustan a la ecuación CY con  $n = 0$ , lo que indica el límite de sus amplitudes reológicas. Un valor creciente del parámetro "a" de CY indica un estrechamiento de la amplitud reológica de la resina.

La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizalla tipo ley de potencia y la de tipo newtoniano para un polímero o la dependencia de la frecuencia con la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de una resina de polímero, que a su vez es función de la estructura o arquitectura molecular de la resina. Suponiendo la regla de Cox-Merz, la amplitud reológica se puede calcular ajustando las curvas de flujo generadas en los experimentos dinámicos de viscoelasticidad lineal por barrido de frecuencias oscilantes con un modelo modificado de Carreau-Yasuda (CY), que se representa por la siguiente ecuación:

$$E = E_o \left[ 1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

donde

$E$  = viscosidad (Pa-s)

$\dot{\gamma}$  - velocidad de cizalla (1/s)

$a$  = parámetro de amplitud reológica

$T_\xi$  = tiempo de relajación (s) [describe la ubicación en el tiempo de la región de transición]

$E_0$  = viscosidad de cizalla cero (Pa·s) [define la meseta Newtoniana]

$n$  = constante de la ley de potencia [define la pendiente final de la región de alta velocidad de cizalla]

5 Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de potencia se mantiene a un valor constante. Los detalles del significado y de la interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanicals*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

10 La BPEC puede exhibir una amplia amplitud reológica incluso cuando los polímeros tienen bajos valores del índice de fluidez bajo alta carga (HLMI, del inglés high load melt index). El HLMI representa la velocidad de flujo de una resina en estado fundido a través de un orificio de diámetro 2,0955 mm (0,0825 pulgadas) cuando se somete a una fuerza de 21.600 gramos a 190 °C tal como se determina según la norma ASTM D 1238. La BPEC puede tener un HLMI de igual a o menor de 30, alternativamente igual a o menor de 20, o, alternativamente igual a o menor de 15.

15 La BPECs de esta descripción se puede caracterizar además por tener una densidad de 0,920 g/cc a 0,965 g/cc, alternativamente de 0,940 g/cc a 0,96 g/cc, alternativamente de 0,945 g/cc a 0,955 g/cc. La densidad se puede determinar según la norma ASTM D 1505.

En un aspecto, una BPEC de esta descripción puede mostrar un HLMI de desde 0,5 a 25 g/10 min, una densidad de polímero de 0,920 a 0,965 g/cc, y un índice de polidispersidad de desde 3,0 a 30. La BPEC se puede caracterizar además por un peso molecular promedio en peso mayor de 50.000 g/mol.

20 En otro aspecto, una BPEC de esta descripción puede mostrar un HLMI de desde 3,0 a 15 g/10 min, una densidad de polímero de desde 0,935 a 0,960 g/cc, y un índice de polidispersidad de desde 5,0 a 30. La BPEC se puede caracterizar además por un peso molecular promedio en peso mayor de 150.000 g/mol.

En otro aspecto, una BPEC de esta descripción puede mostrar un HLMI de desde 4,0 a 10 g/10 min, una densidad de polímero de desde 0,940 a 0,955 g/cc, y un índice de polidispersidad de desde 6,0 a 25. La BPEC se puede caracterizar además por un peso molecular promedio en peso mayor de 200.000 g/mol.

25 La BPEC de la presente invención se puede polimerizar por cualquier método de polimerización de olefinas conocido en la técnica, usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente invención, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros se conocen como resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos que se conocen como reactores discontinuos, de suspensión, de fase gas, de disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores de fase gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender circuitos cerrados horizontales o verticales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores tubulares o de autoclave. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por cargas o continuos. Los procesos continuos podrían usar descarga intermitente o continua de producto. Los procesos pueden incluir también un reciclo directo parcial o total del monómero sin reaccionar, del comonómero sin reaccionar, y/o del diluyente.

30 Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender en un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados e interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes desde el primer reactor de polimerización al interior del segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero desde un reactor a los reactores posteriores para la polimerización continua. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, múltiples reactores de circuito cerrado, múltiples reactores de gas, una combinación de reactores de circuito cerrado y de gas, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión de circuito cerrado y/o de gas. Los múltiples reactores pueden funcionar en serie o en paralelo.

35 Según un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de circuito cerrado. Tales reactores se conocen en la técnica y pueden comprender circuitos cerrados verticales u horizontales. El monómero, el diluyente, el catalizador y, opcionalmente, cualquier comonómero se pueden alimentar de forma continua a un reactor de circuito cerrado, donde se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua desde este reactor de una suspensión que comprende las partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede destilar súbitamente para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o el comonómero. Para esta etapa de separación se pueden usar varias tecnologías que incluyen pero no se limitan a, destilación súbita que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica, en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se describe un procedimiento típico de polimerización en suspensión (también conocido como proceso de formación de partículas), que es bien conocido en la técnica, por ejemplo, en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

5 Diluyentes adecuados usados en la polimerización de suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan, al monómero que se polimeriza y a los hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en circuito cerrado pueden ocurrir bajo condiciones en masa donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización del propileno monómero como se describe en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.455.314.

10 Según otro aspecto adicional de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gas. Tales sistemas se conocen en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclo continua que contiene uno o más monómeros reciclados de forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Se puede retirar una corriente de reciclo del lecho fluidizado y reciclarla de nuevo al reactor. Simultáneamente, se puede retirar el producto de polímero del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Tales reactores de fase gas pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en fase gas de múltiples etapas, en las que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gas independientes, mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. En los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 5.352.749, 4588.790 y 5.436.304 se describe un tipo de reactor de fase gas.

20 Según otro aspecto adicional de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave, ambos se conocen en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden el monómero fresco, los iniciadores, o los catalizadores. El monómero se puede arrastrar por una corriente gaseosa inerte e introducir a una zona del reactor. Los iniciadores, los catalizadores y/o los componentes de catalizador se pueden arrastrar por una corriente gaseosa e introducir a otra zona del reactor. Para la polimerización se pueden entremezclar las corrientes de gas. Para obtener las condiciones óptimas de la reacción de polimerización se pueden emplear de forma apropiada el calor y la presión.

25 Según otro aspecto adicional de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero se pone en contacto con la composición del catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprenda un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero se puede transportar en la fase vapor en contacto con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución de polímero en un medio de reacción. Para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización se puede emplear agitación. Para disipar el calor exotérmico de la polimerización se usan medios adecuados. Estos reactores se conocen en la técnica.

30 Reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes del catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas de reactor adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de materia prima, el almacenamiento y la preparación del catalizador, la extrusión, el enfriamiento del reactor, la recuperación del polímero, el fraccionamiento, el reciclo, el almacenamiento, el equipamiento, el análisis de laboratorio, y el control de procesos.

35 Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades de la resina incluyen la temperatura, la presión y las concentraciones de los diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, al peso molecular del polímero y a la distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de des-polimerización según la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de 60 °C a 280 °C, por ejemplo, y de 70 °C a 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

40 Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de polimerización y reactor. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de circuito cerrado es típicamente menor de 6,894 MPa (1.000 psig). La presión para la polimerización en fase gas es generalmente 1,378-3,447 MPa (200-500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave generalmente se realiza a 137,895 a 517,106 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden hacer funcionar en una región supercrítica que se produce generalmente a más altas temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

45 Para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas se puede controlar la concentración de los diversos reactivos. El producto de uso final propuesto que estará formado por la resina y el método de conformado

de dicho producto determina las deseadas propiedades de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de tensiones y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fluidez de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de fisura, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores, y donadores de electrones son importantes en la producción de estas propiedades de resina. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se puede usar para controlar el peso molecular del producto. Los co-catalizadores se pueden usar para alquilar, neutralizar los venenos y controlar el peso molecular. Los modificadores se pueden usar para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones afectan a la estereoregularidad. Además, la concentración de los venenos se minimiza porque los venenos impactan en las reacciones y propiedades del producto.

El polímero o resina se puede conformar en varios artículos, que incluyen, pero no se limitan a, botellas, bidones, juguetes, recipientes para el hogar, utensilios, productos en forma de película, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Para conformar estos artículos se pueden usar diversos procesos, que incluyen, pero no se limitan a, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo rotacional, termo-conformado, y moldeo por colada. Para proporcionar un mejor procesado durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto final, después de la polimerización se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes antideslizantes, agentes separadores, agentes de pegajosidad; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; coadyuvantes de procesado tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales, tales como retardantes de llama, antiestáticos, eliminadores de residuos, absorbentes, potenciadores de olor, y agentes de degradación.

En la producción de la BPEC se puede emplear cualquier composición de catalizador capaz de producir una BPEC. Por ejemplo, para la producción de una BPEC una composición de catalizador puede incluir al menos dos metalocenos. Para producir el componente de HMW se puede usar el primer metaloceno, y puede ser un metaloceno puenteado herméticamente que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metaloceno, que se puede usar para producir el componente de LMW, generalmente no está puenteado y es más sensible a los reactivos de terminación de cadena, tal como hidrógeno, que el primer metaloceno. Para producir la deseada poliolefina bimodal los metalocenos se pueden combinar con un activador sólido, un compuesto de alquilo de aluminio, un monómero de olefina, y un comonómero de olefina. La actividad y la productividad del catalizador pueden ser relativamente altas. Como se usa en la presente invención, la actividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado. Tales catalizadores se describen en la Solicitud de Documento de Patente de Estados Unidos de Número de Serie 11/209.006, presentada el 22 de Agosto de 2005 y titulada "Polymerization Catalysts And Process For Producing Bimodal Polymers In A Single Reactor", y en la Solicitud de Documento de Patente de Estados Unidos de Número de Serie 11/208.077, presentada el 19 de Agosto de 2005 y titulada "Polymerization Catalysts and Process for Producing Bimodal Polymers in a Single Reactor".

La BPEC y/o la resina base de PE pueden incluir otros aditivos como los que se conocen por los expertos en la técnica. Ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizantes, agentes nucleantes, modificadores de superficie, pigmentos, agentes antideslizantes, agentes separadores, agentes de pegajosidad, coadyuvantes de procesado de polímeros y combinaciones de los mismos. En un aspecto, la composición polimérica comprende negro de carbón. Tales aditivos se pueden usar de forma individual o en combinación y se pueden incluir en la composición del polímero antes, durante o después de la preparación de la BPEC como se describe en la presente invención. Tales aditivos se pueden añadir a través de técnicas conocidas, por ejemplo durante una etapa de extrusión o de formación de la composición tal como durante la peletización o el posterior procesado en un artículo de uso final. Las BPECs como se describen en la presente invención se pueden conformar en varios artículos, que incluyen pero no se limitan a, recipientes para el hogar, utensilios, productos en forma de película, tambores, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos.

En un aspecto, la BPEC de esta descripción se transforma en una tubería por un proceso de conformado de plásticos tal como por extrusión. Un método de fabricación de una tubería polimérica comprende la extrusión del polímero o del copolímero en un estado fundido a través de una boquilla para formar la tubería polimérica y el enfriamiento de la tubería.

La extrusión de tuberías en los términos más simples se realiza mediante fusión y transformación de los pelets de polietileno en una forma particular (generalmente a una forma anular), y solidificación de esta forma durante un proceso de enfriamiento. Hay numerosas etapas para la extrusión de tuberías como las que se especifican más adelante. La materia prima de polímero puede ser una resina de polietileno pre-pigmentada o puede ser una mezcla de un polietileno natural y un concentrado de color (conocido como "mezclas de Sal y Pimienta"). En América del Norte, la materia prima más común para la extrusión de tuberías son las "mezclas de Sal y Pimienta". En Europa y otras áreas del mundo, la materia prima más común para la extrusión de tuberías es una resina de polietileno pre-

pigmentada. La materia prima se controla de forma rigurosa para obtener el producto terminado apropiado (tubería) y las especificaciones finales del consumidor.

5 El material de alimentación luego se introduce en una extrusora. El sistema extrusor más común para la producción de tuberías es una extrusora de un único tornillo. El propósito de la extrusora es fundir, transportar y homogeneizar los pellets de polietileno. Las temperaturas de extrusión típicamente varían de 178 °C a 250 °C dependiendo del diseño del tornillo de la extrusora y de las propiedades de flujo del polietileno.

10 El polímero fundido luego se pasa a través de una boquilla. La boquilla distribuye la masa fundida del polímero de polietileno homogéneo alrededor de un mandril sólido, que la conforma en una forma anular. Se pueden hacer ajustes a la salida de la boquilla para tratar de compensar el descuelgue del polímero a lo largo del resto del procesado. Con el fin de que la tubería satisfaga los apropiados parámetros dimensionales, luego se calibra la tubería. Hay dos métodos para el calibrado: vacío o presión. Ambos emplean diferentes técnicas y diferentes equipos.

15 A continuación, se enfría la tubería y solidifica en las dimensiones deseadas. El enfriamiento se logra por el uso de varios tanques de agua donde se sumerge el exterior de la tubería o bien se pulveriza agua sobre el exterior de la tubería. El tubería se enfría desde la superficie exterior hacia la superficie interior. La pared interior y las superficies interiores de la tubería pueden permanecer muy calientes durante un largo período de tiempo, debido a que el polietileno es un mal conductor de calor. Finalmente, se imprime la tubería y, se enrolla o se corta a lo largo.

20 En un aspecto, la tubería polimérica fabricada a partir de las BPECs de esta descripción muestra mejoradas propiedades mecánicas tales como la resistencia al crecimiento lento de fisuras y la propagación rápida de fisuras (RCP, del inglés rapid crack propagation), y suficiente resistencia para justificar la designación PE100. Tales tuberías pueden mostrar las propiedades que se describen a continuación, ya sea de forma individual o en combinación. Los métodos específicos para la determinación de estas propiedades se describen con más detalle en la presente invención.

25 El ensayo a Pequeña Escala de Estado Permanente (S4) es norma actual para la medición de la resistencia a la RCP de tuberías de polietileno. En el ensayo S4, las muestras de tubería son de siete diámetros de largo, y están selladas en ambos extremos y presurizadas con aire. Típicamente, las muestras de tubería se acondicionan externamente a la temperatura del ensayo, y luego se trasladan a la plataforma S4 para la prueba. Un percutor en forma de cincel afilado impacta la tubería en un extremo y provoca una fisura que se propaga rápidamente a través de la sección principal de la tubería. Mientras se propaga la fisura, los discos deflectores internos espaciados a lo largo de la longitud de la tubería suprimen la descompresión axial por delante de la misma, de modo que la presión en la punta de la fisura es aproximadamente igual a la presión del ensayo durante todo el curso del crecimiento de la fisura. Esto promueve el crecimiento de la fisura en estado permanente. Además, en el ensayo S4, una jaula de contención alrededor de la muestra impide el ensanchamiento de la tubería. Esto también limita el modo de fallo a la propagación de la fisura en estado permanente al tiempo que minimiza la ruptura dúctil transitoria. Los detalles y procedimientos del ensayo S4 se describen en la norma ISO 13477. El ensayo se puede realizar a una temperatura fija para determinar la presión crítica ( $P_c$ ) requerida para sostener la RCP. Alternativamente, se puede usar una serie de pruebas a una presión de funcionamiento dada/fija (generalmente 5 bares) y a varias temperaturas para medir la temperatura crítica ( $T_c$ ) para que sea sostenida la RCP. Hablando en términos generales, la temperatura de una tubería debe estar por debajo de un límite crítico incluso para que se inicie la RCP. Una vez que se inicia la RCP, la presión dentro de la tubería debe superar un valor crítico para mantener la propagación de la fisura en estado permanente. Por lo tanto, para una tubería, una baja  $T_c$  S4 y una alta  $P_c$  S4 ayudarán a minimizar los fallos de la RCP.

45 Cuanto menor sea la temperatura crítica S4, mejor ya que da lugar un intervalo más amplio de temperaturas de uso final para la tubería. Una tubería fabricada a partir de las BPECs descritas en la presente invención, con un diámetro exterior (OD, del inglés outer diameter) nominal de 8 pulgadas y con una relación de diámetro estándar (SDR, del inglés standard diameter ratio) ( $SDR = OD/t$ , donde  $t$  = espesor de pared) de 11, puede tener un valor de temperatura crítica determinado según la norma ISO DIS 13477 (ensayo S4) de igual a o menor de -15 °C, alternativamente igual a o menor de -20 °C, alternativamente igual a o menor de -25 °C.

50 Un ensayo de impacto Charpy modificado, conocido como el ensayo de Impacto Charpy con entalla de hoja afilada, se ha mostrado como un indicador útil de la resistencia a las fracturas de RCP. Este ensayo Charpy modificado se describe en detalle en la norma ASTM F 2231. Este ensayo implica la medición de la energía de impacto cuando se hace impactar una placa moldeada delgada y rectangular (con una entalla de hoja afilada) por un péndulo oscilante. Este ensayo se puede realizar a múltiples temperaturas; lo que permite determinar la temperatura a la que el modo de fallo cambia de dúctil a frágil. Los resultados de este ensayo son los siguientes: (i) energía de impacto (en Julios) a temperatura ambiente y (ii) la menor temperatura a la que el fallo era claramente dúctil (rotura de bisagra con una energía de impacto  $> 0,15$  J); por conveniencia, esta temperatura se conocerá como temperatura crítica Charpy de fallo dúctil a frágil,  $T_{db}$  Charpy. Hablando en términos generales, una más alta energía de impacto a temperatura ambiente y una menor  $T_{db}$  Charpy significa que la tubería a asegurar tendrá una mejor resistencia a la RCP.

Las BPECs descritas en la presente invención pueden tener una  $T_{db}$  Charpy menor de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una energía de impacto a temperatura ambiente mayor de  $0,7\text{ J}$ ; alternativamente, una  $T_{db}$  Charpy menor de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una energía de impacto a temperatura ambiente mayor de  $0,8\text{ J}$ ; alternativamente, la  $T_{db}$  Charpy puede ser menor de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la energía de impacto a temperatura ambiente mayor de  $1,0\text{ J}$ ; o alternativamente, la  $T_{db}$  Charpy puede ser menor de  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la energía de impacto a temperatura ambiente mayor de  $1,5\text{ J}$ .

Una mayoría de los fallos de campo en las aplicaciones de las tuberías de presión (transporte de gas) son atribuibles a un modo de fractura frágil conocida como crecimiento lento de fisura (SCG, del inglés slow crack growth). Esto ha conducido al desarrollo de muchos ensayos a escala de laboratorio, tales como el Ensayo de Tracción con Entalla en Borde de Pensilvania (PENT, del inglés Pennsylvania Edge-Notch Tensile Test) (PENT; Norma ASTM F 1473) y el Ensayo de Fluencia con Entalla Completa (FNCT, del inglés Full Notch Creep Test) (FNCT; Norma ISO 16770.3), para predecir la resistencia a la SCG de diversos polietilenos. En el ensayo PENT, se someten barras rectangulares con entallas (para asegurar una rotura frágil) a una carga constante a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta que finalmente se rompen. Se registra el tiempo hasta el fallo y generalmente se piensa que es un reflejo de la resistencia al SCG del polímero. Las BPECs descritas en la presente invención pueden mostrar altos valores de PENT mayores de 1.500 horas, alternativamente mayores de 1.900 horas. En un aspecto, las BPECs descritas en la presente invención pueden mostrar altos valores de PENT mayores de 500 horas para el intervalo de densidad  $0,948 - 0,952\text{ g/cc}$ .

Las tuberías de HDPE (del inglés high density polyethylene) usadas para el transporte de gas están bajo presión durante la duración de su servicio útil. A menudo, las fluctuaciones en la presión hacen que la carga sea dinámica. Por lo tanto, es importante establecer la carga máxima que una tubería de este tipo puede soportar sin deformación y daño durante la vida útil esperada (típicamente, muchas décadas). La tensión de diseño y la vida útil de servicio de las tuberías de HDPE típicamente se estiman mediante la realización de ensayos de rotura por fluencia a múltiples temperaturas. En este ensayo (Norma ASTM D 1598), la tubería de interés se somete a una cierta presión hidrostática (expresada como tensión circunferencial) y se registra el tiempo de fallo. Se define fallo como una pérdida continua de presión (fuga) desde el interior de la tubería. Típicamente, se construye un gráfico log-log de la tensión circunferencial de la tubería en función del tiempo de fallo y se extrapola a una deseada vida útil. La tensión circunferencial correspondiente a la deseada vida útil y la temperatura de la gráfica mencionada anteriormente se usa como la tensión de diseño (después de la aplicación de un factor de seguridad adecuado) para la aplicación de interés.

Con el fin de predecir la tensión de diseño y la durabilidad de tales tuberías de presión, se realiza un ensayo acelerado a temperaturas elevadas. En otras palabras, para una tubería dada y un nivel de tensión circunferencial, el fallo se produce a tiempos más cortos con el aumento de la temperatura. El procedimiento general para estimar la tensión de diseño y la durabilidad de tuberías de HDPE requiere datos de fallo de rotura por fluencia repartidos uniformemente a lo largo de un plazo de tiempo de dos años a la temperatura de uso final (generalmente temperatura ambiente) y a dos o tres temperaturas más altas (típicamente en el intervalo de  $40\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Posteriormente, se aplican a los datos los principios de superposición tiempo-temperatura, lo que permite extrapolar razonablemente los datos de fallo a temperatura ambiente a unas pocas décadas.

La tensión de diseño de una tubería de plástico a menudo se conoce como su resistencia hidrostática a largo plazo (LTHS, del inglés long term hydrostatic strength) o como la resistencia mínima requerida (MRS, del inglés minimum required strength). La LTHS, estimada usando la norma ASTM D 2837 (Norma de EE.UU), es la tensión de tracción estimada en la pared de una tubería en la orientación circunferencial que, cuando se aplica de forma continua, provocará el fallo de la tubería en 100.000 horas. La MRS de una tubería, estimada usando la norma ISO 9080, es el equivalente funcional de la LTHS (con una deseada vida útil de 50 años) que se usa a nivel internacional. La LTHS y/o la MRS de una tubería se usan para certificar tuberías de gas según la norma ASTM D 2513 y/o la norma ISO 4437. En otras palabras, estos valores determinan la carga máxima que tales tuberías pueden soportar durante su uso para el transporte de gas natural. En un aspecto, las BPECs descritas en la presente invención se pueden transformar en una tubería con una LTHS de igual a o mayor de 1.000 horas según la norma ASTM D 2513.

Un valor de MRS (valor extrapolado a 50 años a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; límite inferior de predicción 97,5) igual a o mayor de  $10,0\text{ MPa}$  corresponde a una clasificación de presión PE100. Una clasificación de presión PE80 significa que la MRS era igual a o mayor de  $8,0\text{ MPa}$  y menor de  $10,0\text{ MPa}$ . La MRS de una tubería (OD nominal de 2 pulgadas con una SDR de aproximadamente 11,0) se puede determinar mediante la realización de pruebas de rotura extensiva por fluencia a  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y mediante la aplicación de los principios del método de extrapolación de la norma ISO 9080. En un aspecto, las BPECs descritas en la presente invención se pueden transformar en una tubería de PE80, en una tubería de PE100, o en ambas.

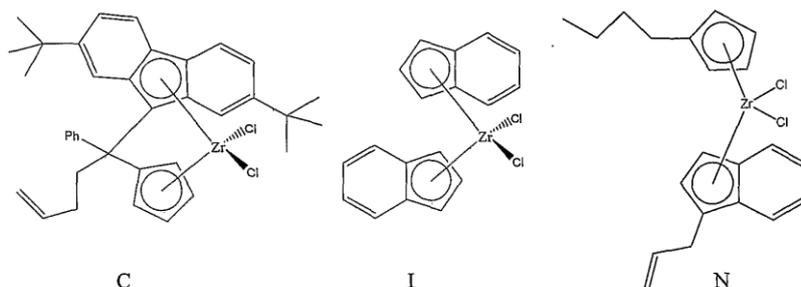
En un aspecto, una BPEC de esta descripción puede mostrar una densidad de pelet de  $0,9509\text{ g/cc}$ , una MWD de 13,1, y un HLMI de  $4,0\text{ g/10 min}$ . Tal composición se puede transformar en una tubería de PE con una temperatura crítica S4 de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una  $T_{db}$  Charpy de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Alternativamente, una BPEC de esta descripción puede mostrar una densidad de pelet de  $0,9504\text{ g/cc}$ , una MWD de 14, y un HLMI de  $10,32\text{ g/10 min}$ . Tal composición se puede transformar en una tubería de PE con un ISO a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $5,5\text{ MPa}$  de más de 2.014 horas y un PENT a  $2,4\text{ MPa}$  de 448 horas.

Alternativamente, una BPEC de esta descripción puede mostrar una densidad de pelet de 0,9516 g/cc, una MWD de 15,2 y un HLMI de 9,12 g/10 min. Tal composición se puede transformar en una tubería de PE con un ISO a 80 °C y 5,5 MPa de más de 2.014 horas y una PENT a 2,4 MPa de 1.660 horas.

### Ejemplos

- 5 Para cada uno de los siguientes ejemplos, se evaluaron los siguientes metallocenos solos o en combinación para determinar sus efectos sobre las características del polímero, particularmente en la propagación rápida de fisuras y en la resistencia de la tubería. Por conveniencia, a continuación se exponen los diversos metallocenos con una letra de abreviatura:



- 10 Para evaluar los diversos polímeros y composiciones se usaron los siguientes procedimientos de ensayo.

El índice de fluidez (MI, del inglés melt index) (MI, g/10 min) se determinó según la norma ASTM D 1238 condición F a 190 °C con un peso 2,160 gramos.

El índice de fluidez de alta carga (HLMI, del inglés high load melt index) (HLMI, g/10 min) se determinó según la norma ASTM D 1238 condición E a 190 °C con un peso de 21.600 gramos.

- 15 La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente según las normas ASTM D 1505 y ASTM D 1928, procedimiento C.

- 20 Las caracterizaciones reológicas en estado fundido se realizaron como sigue. Las mediciones de cizalla oscilante – pequeña deformación (10 %) se realizaron en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc., que usa la geometría de placas paralelas. Todos los ensayos reológicos se realizaron a 190 °C. Los datos de viscosidad compleja  $|\eta^*|$  frente a la frecuencia ( $\omega$ ) se ajustaron entonces a una curva usando el modelo empírico de tres parámetros de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de cizalla cero –  $\eta_0$ , el tiempo característico de relajación viscosa –  $\tau_\eta$ , y el parámetro de amplitud –  $a$ . El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es el siguiente.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}}$$

- 25 en donde:

$|\eta^*(\omega)|$  = magnitud de viscosidad de cizalla compleja;

$\eta_0$  = viscosidad de cizalla cero;

$\tau_\eta$  = tiempo de relajación viscosa;

$a$  = parámetro "amplitud";

- 30  $n$  = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijada en 2/11 o cero como se especifica en los ejemplos; y

$\omega$  = frecuencia angular de la deformación de cizalla oscilante.

- Los detalles del significado y de la interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hasseger, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987). En las tablas se recoge el parámetro "a" de CY para las resinas descritas en la presente invención.

35

Para determinar la superficie específica ("área de superficie") y el volumen de poros específico ("volumen de poros") se usó un Instrumento de Distribución de Tamaño de Poros con Nitrógeno, Quantachrome Autosorb-6. Este instrumento se adquirió de Quantachrome Corporation, Syosset, NY

5 Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 mL/minuto a una temperatura de 145 ° C. Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/L como estabilizador en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 µL con una concentración nominal de polímero de 1,5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo por calentamiento a 150 °C durante 5 horas con agitación suave y ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8 x 300 mm) y se calibraron con un patrón de polietileno lineal amplio (Marlex® BHB 5003 polyethylene de Chevron Phillips Chemical Company) para el que se había determinado el peso molecular.

15 Las distribuciones de pesos moleculares y los perfiles de ramificación de SCB se obtuvieron a través de cromatografía de exclusión por tamaño usando un detector FTIR. Las condiciones cromatográficas son las descritas anteriormente. Sin embargo, el volumen de inyección de la muestra fue de 500 microlitros. Las muestras se introdujeron en el detector FTIR a través de una línea de transferencia calentada y de una celda de flujo (ventanas de KBr, 1 mm de camino óptico, y volumen de celda cerca de 70 µL). Las temperaturas de la línea de transferencia y en la celda de flujo se mantuvieron a 143 ± 1 °C y 140 ± 1 °C, respectivamente. En estos estudios se usó un espectrofotómetro FTIR de Perkin Elmer (PE 2000) equipado con un detector de banda estrecha de telururo de mercurio-cadmio (MCT, del inglés mercury cadmium telluride).

20 Todos los espectros se obtuvieron usando el software Timebase de Perkin Elmer. Antes de cada ensayo se obtuvieron los espectros de base del disolvente TCB. Todos los espectros de IR se midieron a una resolución de 8 cm<sup>-1</sup> (16 barridos). Los cromatogramas se generaron usando la absorbancia cuadrática media en la región espectral 3.000-2.700 cm<sup>-1</sup> (es decir, el FTIR sirve como un detector de concentración). Los cálculos de los pesos moleculares se realizaron como se ha descrito anteriormente usando un patrón de polietileno (PE) de amplio peso molecular [ver Jordens K., Wilkes G. L., Janzen J., Rohlfing D. C., Welch M. B. Polymer 2000; 41: 7175]. Los espectros de intervalos individuales de tiempo del cromatograma se analizan posteriormente para niveles de ramificación del comonomero usando técnicas quimiométricas. Todos los espectros de calibración se tomaron a concentraciones de muestra que superaban con creces la necesaria concentración para la buena relación de señal frente al ruido (es decir, > 0,08 mg/mL en el detector).

30 La determinación de la SCB se hizo como sigue. En los estudios de calibración y verificación se usaron fracciones de gradiente de disolvente de estrecho peso molecular ( $M_w/M_n \sim 1,1$  a 1,3) etileno 1-buteno, etileno 1-hexeno, homopolímeros de polietileno, y alcanos de bajo peso molecular. El contenido total de metilos de estas muestras varió de 1,4 a 82,7 metilos por 1.000 átomos de carbono totales. El contenido de metilos de las muestras se calcula a partir de  $M_n$  o se mide usando espectroscopia de RMN de C-13. Los espectros de RMN de C-13 se obtuvieron en muestras al 15 % en peso en TCB usando una Espectrómetro Varian Unity 500 Hz que funciona a 125 °C como se describió anteriormente [véase Randall J. C., Hsieh. T., NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington DC, 1984.]. El contenido de metilos por 1.000 átomos de carbono por RMN se obtuvo multiplicando (X 1.000) la relación de las señales totales de metilos a la intensidad total de la señal.

40 Para correlacionar los cambios en los espectros de absorción de FTIR con los valores calculados o medidos por RMN para los metilos/1.000 carbonos totales para las 25 muestras se generó una curva de calibración por mínimos cuadrados parciales (PLS, del inglés partial least squares) usando el software quimiométrico Pirouette (Infometrix). Los espectros de absorción de FTIR usados en el modelo de calibración se realizaron a partir de los espectros coañadidos recogidos a través de la muestra en su totalidad. En la etapa de calibración sólo se usó una parte de la región espectral (2.996 y 2.836 cm<sup>-1</sup>) con el fin de minimizar los efectos de la absorción residual del disolvente. El procesamiento previo de los datos espectrales incluyó la normalización de las áreas, la obtención de la primera derivada de los espectros y el centrado en la media de todos los datos.

45 Se calculó y optimizó un modelo de calibración de cuatro componentes usando el proceso de validación cruzada (RSQ = 0,999, SEV = 0,7). El modelo de calibración se verificó usando 23 muestras adicionales. Los valores predichos frente a los valores reales para los datos de validación mostraron una excelente correlación (RSQ = 0,987) y exhibieron un error cuadrático medio de predicción igual a +/- 0,4 grupos de metilo por 1.000 moléculas de carbono totales.

55 Los niveles de SCB se calcularon restando las contribuciones de los extremos de cadena de metilo. La cantidad de extremos de cadena de metilo se calcularon usando la ecuación  $Me_{ce} = C(2-V_{ce})/M$ , donde  $Me_{ce}$  es el número de extremos de cadena de metilo por 1.000 moléculas de carbono totales, C es una constante igual a 14000,  $V_{ce}$  es el número de extremos de cadena terminados en vinilo (1 para las resinas catalizadas con cromo), y M es el peso molecular calculado para una sección particular de la distribución de pesos moleculares.

**Ejemplo 1**

Se impregnó Alúmina A, de W. R. Grace Company a humedad incipiente con una disolución acuosa de sulfato de amonio. Típicamente, la alúmina tenía un área superficial de aproximadamente 330 m<sup>2</sup>/gramo y un volumen de poros de aproximadamente 1,3 cc/gramo. La cantidad de sulfato de amonio usada fue igual al 20 % de la alúmina de partida. El volumen de agua usado para disolver el sulfato de amonio se calculó a partir del volumen total de poros de la muestra de partida (es decir, 2,6 mL de agua por cada gramo de alúmina a tratar). Por lo tanto, se empleó una disolución de aproximadamente 0,08 gramos de sulfato de amonio por mL de agua. La arena húmeda resultante se secó en un horno de vacío durante la noche a 120 °C, y luego se tamizó a través de un tamiz de malla 35. Finalmente, se activó el material en una corriente fluidizante de aire seco a 550 °C durante 3 horas, en el caso de las muestras a escala de laboratorio, o durante 6 horas, para las muestras de la planta piloto de mayor tamaño. Luego se almacenaron las muestras en atmósfera de nitrógeno.

**Ejemplo 2**

Los metallocenos usados en los diversos ejemplos se adquirieron o prepararon como sigue. Aunque en la presente invención se exponen ciertas preparaciones, se debe entender que los metallocenos usados según esta invención se pueden preparar usando numerosas técnicas. En la Solicitud de Patente de Estados Unidos de Número de Serie 10/876.948, presentada el 25 de Junio de 2004 y titulada "Improved Synthesis Of Ansa-Metallocenes And Their Parent Ligands In High Yield" se describen varias técnicas. Los compuestos de metalloceno también se pueden preparar como se describe en las Solicitudes de Patente de los Estados Unidos de Números de Serie 10/876.891 y 10/876.930, ambas presentadas el 25 de Junio de 2004 y tituladas "Polymerization Catalysts For Producing Polymers With Low Levels of Long Chain Branching", en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos de Número de Serie 11/208.077, presentada el 19 de Agosto de 2005 y titulada "Polymerization Catalysts and Process For Producing Bimodal Polymers in a Single Reactor", y en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos de Número de Serie 11/209.006, presentada el 22 de Agosto de 2005 y titulada "Polymerization And Process For Producing Bimodal Polymers In A Single Reactor".

Todas las manipulaciones que implicaban reactivos y materiales sensibles al aire se realizaron en atmósfera de nitrógeno usando una línea de Schlenk estándar o técnicas de caja seca. El disolvente THF se destiló con potasio, mientras que el éter dietílico anhidro, el cloruro de metileno, el pentano, y el tolueno (Fisher Scientific Company) se almacenaron sobre alúmina activada. Todos los disolventes se desgasificaron y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno. El cloruro de circonio (IV) (99,5 %) y el n-butilo de litio se compraron de Aldrich Chemical Company y se usaron tal como se recibieron. Los productos se analizaron por RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, referenciado con respecto al pico residual de CHCl<sub>3</sub> a 7,24 ppm) o por RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, referenciado con respecto a la línea central del CDCl<sub>3</sub> a 77,00 ppm).

El 2,7-di-terc-butilfluoreno se preparó según el procedimiento de *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 97-103.

Metalloceno I: Se adquirió dicloruro de Bis(indenil) zirconio de Witco (Eurecen 5032).

Metalloceno C: Se preparó dicloruro de fenil-3-butenilmetiliden ( $\eta^5$ -ciclopentadienil) ( $\eta^5$ -9-2,7-di-terc-butilfluorenil) zirconio como sigue. Se enfrió en hielo seco una disolución de 42,3 g (152 mmoles) de 2,7-di-terc-butilfluoreno en 150 ml de THF desgasificado y seco. Se añadió una disolución de n-butilo de litio en hexanos, 61 mL de 2,5 M (152 mmoles) gota a gota durante 30 minutos. Luego se retiró el baño. Después de agitar durante 90 minutos adicionales, se añadió esta disolución a 38 g (167 mmoles) de 6-fenil-6-(3-butenil) fulveno en 100 mL de THF mientras se enfriaba en un baño de hielo. La adición requirió 1 hora y media. Se dejó calentar la mezcla mientras se agitaba durante aproximadamente 120 horas.

Mientras se enfriaba en un baño de agua, se añadió una disolución de 6 g de cloruro de amonio en 100 mL de agua, seguido por 100 mL de heptano. Se separaron las capas y se lavo la capa orgánica con 3 X 100 mL de agua, se filtró, y se secó sobre sulfato de sodio. Se evaporó el disolvente y se cristalizó el producto a partir de una cantidad mínima de heptano y se lavó con metanol antes de su secado.

Se disolvieron 20,0 g (41,3 mmoles), una parte del ligando de arriba, en éter dietílico y se enfriaron en hielo seco. Se añadió una disolución de n-butilo de litio en hexanos, 33 mL de 2,5 M (82,5 mmoles) durante 0,5 horas. Se retiró el baño y se agito la suspensión de color naranja durante la noche. Luego se añadió esta suspensión a una suspensión de 10,1 g (43,3 mmoles) de cloruro de circonio (IV) en 200 mL de n-pentano enfriada en agua con hielo. Se retiró el baño y se agitó la suspensión durante 5 días y luego se filtró la suspensión a través de sulfato de sodio. El sólido se lavó con pentano y luego se extrajo con cloruro de metileno. La disolución se llevó a sequedad para producir 21,5 g de un sólido naranja (80 %).

Metalloceno N: Se preparó Zr { $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]} { $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>-1-(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)} Cl<sub>2</sub> como sigue. Se cargó un matraz Schlenk de 500 ml con nBuCpZrCl<sub>3</sub> (20,0 g, 62,7 mmoles) y aproximadamente 400 ml de éter dietílico. La suspensión resultante se enfrió a 0 °C, después de lo cual se canularon 10,7 g (66,0 mmoles) de Li[(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)-1-(alilo)] como una disolución de éter. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente y se eliminó a vacío el disolvente. El sólido resultante se disolvió en tolueno y se centrifugó para eliminar el LiCl. La eliminación a

vacío del disolvente produjo un sólido de color amarillo-marrón, que se disolvió en una mezcla de diclorometano/pentano y se enfrió a  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante un par de horas. Se filtró la suspensión resultante, y el precipitado se secó a presión reducida (0,1 mm, 1 h) para producir el producto como un sólido amarillo (17,0 g, 62 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 0,87 (t,  $J = 7,2\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1,50-1,22 (m,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ), 2,58-2,42 (m,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ), 3,77-3,62 (m,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 5,10-5,02 (m,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 5,78-5,76 (m, 1,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5,87-5,83 (m, 2,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5,99-5,91 (m,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 6,04-6,00 (m, 1,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6,39-6,37 (m, 1,  $\text{C}_9\text{H}_6$ ), 6,63 (d,  $J = 3,0\text{ Hz}$ , 1,  $\text{C}_9\text{H}_6$ ), 7,28-7,18 (m, 2,  $\text{C}_9\text{H}_6$ ), 7,60-7,56 (m, 2,  $\text{C}_9\text{H}_6$ ).

### Ejemplo 3

Se realizó una polimerización a Escala de Laboratorio en un reactor de 3,78 L (1 galón) de Autoclave Engineers. Se prepararon disoluciones de dicloruro de Fenil-3-butenilmetiliden ( $\eta^5$ -ciclopentadienil) ( $\eta^5$ -9-2,7-di-terc-butilfluorenil) zirconio a 1 mg/mL en tolueno y se usaron de la siguiente manera. A una botella de Wheaton que contenía 58 mg de óxido sólido tratado químicamente sulfatado (CTSO sulfatado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) se añadieron 45 mL de heptano seco seguidos por la cantidad específica de un 25 % en peso de TIBAL (triisobutio de aluminio) o un 19 % en peso de TnBAL (tri-n-butilo de aluminio) y luego 1 mg (1 mL de disolución) de metaloceno en tolueno. Después de la puesta en contacto durante 15 min, se cargo la suspensión en un autoclave seco bajo purga de isobutano. Después de la adición de 2 litros de isobutano, se agitó la suspensión mientras se aumentaba la temperatura hasta el punto de consigna. Una vez que la temperatura estaba a 5 grados del punto de consigna, se añadió el etileno y se alimentó a demanda durante la prueba para mantener la deseada presión total. Al final de cada prueba, se purgaron los volátiles del reactor y se separó el producto seco. Durante la polimerización no se añadió hexeno o hidrógeno. La polimerización a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  se llevó a cabo a una presión total de 3,081 MPa (447 psig), mientras que a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  la presión total fue de 2,688 MPa (390 psig), o aproximadamente un 14 % en moles de etileno en cada caso.

Tabla 1

Polimerización a Escala de Laboratorio

Prueba N <sup>a</sup>	Tiempo (min)	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	R <sub>3</sub> Al (mmoles)	PE Sólido (g)	Productividad (g/g)	Actividad del Metaloceno (g/g/h)	Actividad del CTSO (g/g/h)
1	60	100	TnBAL, 0,27	451,9	451900	451900	7791
2	60	100	TnBAL, 0,54	427,8	427800	427800	7376
3	60	100	TnBAL, 0,54	380,0	380000	380000	6552
4	60	100	TnBAL, 0,80	284,0	284000	284000	4897
5	60	90	TIBAL, 0,69	136,4	136400	136400	2352
6	60	90	TnBAL, 0,13	70,0	70000	70000	1207
7	30	90	TnBAL, 0,27	180,0	180000	180000	6207
8	60	90	TnBAL, 0,54	277,0	277000	277000	4776
9	60	90	TnBAL, 1,07	315,0	315000	315000	5431

Productividad es gramos de polietileno producidos por gramo de metaloceno. Actividad del metaloceno es gramos de polietileno producidos por gramo de metaloceno por hora. Actividad del CTSO es gramos de polietileno producidos por gramo de CTSO por hora.

Tabla 2 Propiedades del Polímero a Escala de Laboratorio

Prueba N°	M <sub>n</sub> /1000 (g/mol)	M <sub>w</sub> /1000 (g/mol)	M <sub>z</sub> /1000 (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	CY-a a_eta	n_eta	Medición de T (°C)
1	123,76	305,99	609,6	2,47	0,4404	0,0000	190
2	131,52	335,37	686,5	2,55	0,4363	0,0000	190
3	145,78	357,93	726,8	2,46	0,4445	0,0000	190
4	171,17	400,5	802,7	2,34	0,4428	0,0000	190
5	259,25	648,62	1.410,9	2,5	0,4130	0,0000	190
6	244,62	672,06	1.459	2,75	0,4076	0,0000	190
7	184,01	520,59	1.115,9	2,83	0,4010	0,0000	190
8	337,03	878,03	1.922,9	2,61	0,3941	0,0000	190
9	236,56	633,29	1288,9	2,68	0,4245	0,0000	190

5 Los datos en la Tabla 2 muestran que los polímeros producidos con el metaloceno C tienen muy estrechas distribuciones de pesos moleculares, con M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> generalmente <3. El parámetro a de Carreau-Yasuda, CY-a, es generalmente mayor de 0,4, lo que además ilustra la limitada "amplitud reológica" debido a la estrecha MWD y a los bajos niveles de ramificación de cadena larga.

10 La Figura 1 ilustra la linealidad de las resinas obtenidas a partir del catalizador C cuando se prueba solo. La línea Arnett representa la esperada dependencia de la viscosidad de cizalla cero para los polímeros lineales cuando se representa frente al peso molecular promedio en peso. Las otras líneas describen la esperada viscosidad de cizalla cero para un polietileno que contiene 1 rama de cadena larga/100.000 átomos de carbono totales o 1 rama de cadena larga/1.000.000 de átomos de carbono totales derivada del modelo Colby-Janzen para la ramificación de cadena larga. Claramente, este sistema de catalizador produce muy bajos niveles de ramificación de cadena larga y las resinas para tuberías producidas con dicho sistema de catalizador contendrán muy bajos niveles de ramificación de cadena larga. Por otra parte, las ramificaciones de cadena larga en las moléculas más largas tienen el efecto más fuerte sobre la reología del polímero. Por lo tanto, son mínimos los efectos perjudiciales de la ramificación de cadena larga.

#### Ejemplo 4

20 Metaloceno I: Se suspendió en atmósfera de nitrógeno 1,00 g de metaloceno I sólido, dicloruro de bis(indenil) zirconio en 30 mL de hexeno-1, seguido por la adición de 25 gramos de trietilo de aluminio puro (93 %). Esta disolución se diluyó con 200 a 300 gramos de n-heptano y se transfirió a un recipiente de acero. Se añadió isobutano para obtener un total de 18,1437 kg (40 libras) de disolución.

25 Metaloceno C: Se suspendieron en atmósfera de nitrógeno, 2,00 g de metaloceno C sólido, dicloruro de 1-(fenil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)metano zirconio en aproximadamente 200 mL de 1-hexeno, seguido por la adición de 25 gramos de trietilo de aluminio puro (93 %). Esta disolución se diluyó con 100 a 240 gramos de n-heptano y se transfirió a un recipiente de acero. Se añadió isobutano para obtener un total de 18,1437 kg (40 libras) de disolución.

Metaloceno N: Se disolvieron en atmósfera de nitrógeno, 2,00 g de metaloceno N sólido, dicloruro de n-butil-(ciclopentadienil)-1-alil-(indenil) zirconio en 420 mL de tolueno. Esta disolución se transfirió a un recipiente de acero y se añadió isobutano para obtener un total de 18,1437 kg (40 libras) de disolución.

#### 30 Ejemplo 5

Se llevaron a cabo polimerizaciones en planta piloto en un reactor de circuito cerrado de suspensión de 94,63 L (23 galones) a una velocidad de producción de aproximadamente 11,3398 kg de polímero por hora (25 lb/h). Las pruebas de polimerización se llevaron a cabo bajo condiciones de proceso continuo de formación de partículas en un reactor de circuito cerrado (también conocido como un proceso en suspensión) poniendo en contacto una disolución

de metaloceno en isobutano y una pequeña cantidad de tolueno, trietilo de aluminio, y un activador sólido en un autoclave agitado de 2 L con una salida en continuo al reactor de circuito cerrado.

- El contacto previo se llevó a cabo de la siguiente manera. La disolución del trietilo de aluminio y las disoluciones de metaloceno en isobutano se alimentaron como corrientes separadas a una T aguas arriba del autoclave, donde se pusieron en contacto entre sí. El activador sólido se limpió con isobutano en una T entre la T mencionada anteriormente y el autoclave, poniendo en contacto la mezcla de trietilo de aluminio/metaloceno justo antes de entrar en el autoclave. El isobutano de limpieza usado para transportar el activador sólido al interior del autoclave se fijó a una velocidad que resultaría en un tiempo de residencia de aproximadamente 25 minutos en el autoclave. El total del flujo procedente del autoclave luego se hizo entrar al reactor de circuito cerrado.
- El etileno usado era etileno de calidad para polimerización (obtenido de Union Carbide Corporation), que se purificó a través de una columna de alúmina activada a 250 °C (482 °F) en nitrógeno. El 1-hexeno, cuando se usó, era 1-hexeno de calidad para polimerización (obtenido de Chevron Chemicals Company) que se purificó por purga de nitrógeno y se almacenó sobre un tamiz molecular 13-X activado a 250 °C (482 °F) en nitrógeno. El reactor de circuito cerrado era un reactor de circuito cerrado de 15,2 cm de diámetro, lleno de líquido, con un volumen de 23 galones (87 litros). Se usó isobutano líquido como diluyente. Se añadió algo de hidrógeno para regular el peso molecular del componente de bajo peso molecular del producto polímero. El isobutano era isobutano de calidad para polimerización (obtenido de Chevron Phillips Chemical Company, Borger, Texas) que se purificó adicionalmente por destilación y posteriormente se hizo pasar a través de una columna de alúmina [activada a 250 °C (482 °F) en nitrógeno].
- Las condiciones del reactor incluían una presión de alrededor de 4 MPa (580 psi), y una temperatura que se variaba de aproximadamente 90 °C (194 °F.) a aproximadamente 99 °C (210 °F) como se indica en la Tabla 3. También, el reactor se hacía funcionar para tener un tiempo de residencia de 1,25 horas. El activador sólido se añadió a través de un alimentador esférico de retención circulante de 0,35 cc y se alimentó al autoclave de 2 Litros como se describió anteriormente. Las concentraciones del metaloceno en el reactor estaban dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a 2 partes por millón (ppm) de diluyente en el reactor de polimerización. El polímero se retiraba del reactor a una velocidad de aproximadamente 11,3398 kg de polímero por hora (25 lb/h) y se recuperaba en una cámara de destilación súbita. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno a aproximadamente 60-80 °C (140-176 °F).
- También se usó como cocatalizador trietilo de aluminio (TEA) (obtenido de AKZO Corporation) o tri-n-butilo de aluminio (TnBAL) (obtenido de Albermarle). El cocatalizador se obtuvo como una disolución al 10 % en peso en heptano, pero se diluyó adicionalmente hasta el 1 por ciento en peso. El cocatalizador se añadió en una concentración en un intervalo de desde aproximadamente 8 a 120 partes por millón del diluyente en el reactor de polimerización. Para evitar la acumulación de carga estática en el reactor, generalmente se añadió una pequeña cantidad (menos de 5 ppm, en peso, de diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como "Stadis 450".
- Se prepararon varias resinas según el procedimiento anterior, como se especifica en la Tabla 3. La Tabla 4 presenta un resumen de los resultados.

Tabla 3. Condiciones de Proceso para Varias Pruebas Experimentales

(1) N° de Prueba	10	11	12	13	14	15	16
(2) Activador-Soporte	Alúmina sulfatada						
Metaloceno	C + I	C + I	C + I	C + I	C + I	C + N	C + N
Metaloceno al Reactor (ppm)	0,95 + 0,56	1,38 + 0,39	1,37 + 0,40	1,30 + 0,41	1,28 + 0,41	1,17 + 0,97	1,46 + 0,73
Tiempo de Residencia en el Autoclave (min)	22,86	22,26	22,54	22,80	22,66	14,53	9,17
Tipo de Cocatalizador	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TnBAL	TnBAL
Cocatalizador (ppm)	9,41	10,05	9,75	9,69	9,45	35 + 75	24,67
Temperatura Rx (°C)	98,7	89,9	89,9	89,9	89,9	90,0	90,0
Etileno (% moles)	12,50	18,54	19,32	19,40	17,91	14,25	14,80
1-hexeno (% moles)	0,37	0,24	0,24	0,24	0,25	0,47	0,51

ES 2 574 804 T3

C6=/C2= (Relación Molar)	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
H <sub>2</sub> (mlb/h)	4,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,8	4,0
C2= Velocidad de Alimentación (lb/h)	24,51	26,59	26,56	26,59	26,67	30,3	30,41
Velocidad de Alimentación 1-hexeno (lb/h)	0,52	0,94	0,93	0,91	0,95	0,44	0,60
Caudal total iC4 (lb/h)	52,68	53,14	53,14	52,74	53,25	63,72	63,03
Concentración de Sólidos. % en peso	23,70	22,50	22,10	21,70	23,00	24,80	25,10
Producción de Polímero (lb/h)	18,78	18,48	18,11	17,75	18,89	23,92	24,00
Densidad (pelets) (g/cc)	0,9504	0,9516	0,9520	0,9528	0,9490	0,9509	0,9497
HLMI	10,32	9,12	14,87	11,65	7,93	4,0	4,24
Índice de fluidez (MI)	0,20	0,10	0,07	0,11	0,07	0,06	0,08
HLMI/MI	52	91	212	106	113	67	53

Para la prueba 14, se alimentó la segunda parte del alquilo de aluminio (TNBAL) directamente al reactor. Además, se utilizó un precontactador de 500 mL, más que el recipiente de 2 Litros.

Tabla 4. Resumen de Resultados

Nº de prueba	Tipo de Metaloceno (Relación)	Temperatura del Reactor (° C)	HLMl del Pelet (dg/10 min)	Densidad del Pelet (g/cc)	M <sub>w</sub> (× 10 <sup>-3</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Temperatura Crítica S4 (° C)	ISO 80 °C a 5,5 MPa (h)	T <sub>db</sub> Charpy (° C)	PENT (h) (2,4 MPa)
10	C + I (1,7)	98,7	10,32	0,9504	190	14		> 2.014		448
11	C + I (3,5)	89,9	9,12	0,9516	247	15,2		> 2.014		1.660
12	C + I (3,4)	89,9	14,87	0,952	243	15,3		> 1.966		885
13	C + I (3,2)	89,9	11,65	0,9528	-	-		> 1.966		1.838
14	C + I (3,1)	89,9	7,93	0,9490	260	14,6				3.349
15	C + N (1,2)	90,0	4,00	0,9509	261	13,1	-30		-40	613
16	C + N (2,0)	90,0	4,24	0,9497	239	9,89			-40	
17	Comparativo	-		0,950	-	-	-24		-35	

La prueba 17 es HDPE H516N comercialmente disponible fabricado por Chevron Phillips Chemical Company.



5 La deconvolución de las resinas de las Pruebas 14 y 16, como se muestra en la Tabla 5, demuestra que los dos componentes están bien separados en peso molecular, como se ve a partir de la relación del peso molecular promedio en peso del componente de alto peso molecular dividido por el peso molecular promedio en peso del componente de bajo peso molecular. La tabla también proporciona evidencia adicional de que el componente de alto peso molecular tiene una estrecha distribución de pesos moleculares (MWD),  $M_w/M_n < 3$ . La MWD del componente de bajo peso molecular es ligeramente más amplia.

Tabla 6. Niveles de Comonomero en los Picos de Componente por SEC-FTIR

Prueba N°	Pico de Alto Peso Molecular SCB/1.000 C totales	Pico de Bajo Peso Molecular SCB/1.000 C totales	Relación (Alto/Bajo)
10	1,30	0,42	2,88
11	0,69	0,19	3,62
12	1,59	0,63	2,53
13	1,30	0,43	3,03
14	1,74	0,83	2,09

10 Los datos en la Tabla 6 muestran que el comonomero de hexeno se ha colocado preferencialmente en el componente de alto peso molecular, como se muestra a partir de la relación del número de ramificaciones de cadena corta/1.000 átomos de carbono totales encontrada en cada componente. El componente de alto peso molecular contiene más del doble de ramificaciones de cadena corta.

15 Sin más disquisiciones, se cree que un experto en la técnica puede, usando la descripción en la presente invención, utilizar la presente invención en su más completa extensión. Aunque se han mostrado y descrito aspectos de la invención, se pueden hacer modificaciones de la misma por un experto en la técnica sin apartarse del espíritu y las enseñanzas de la invención. Los aspectos y ejemplos descritos en la presente invención son solamente ejemplares, y no pretenden ser limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en la presente invención y están dentro del alcance de la invención. Cuando se indican expresamente intervalos o limitaciones numéricas, se debe entender que tales intervalos o limitaciones expresados incluyen intervalos o limitaciones iterativos de magnitud similar que están dentro de los intervalos o limitaciones establecidos expresamente (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor de 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación se entiende que significa que se requiere el elemento objeto, o de forma alternativa, que no se requiere. Se entiende que ambas alternativas están dentro del alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, tiene, etc., se deben entender que proporcionan apoyo a términos más específicos tales como consiste en, consiste esencialmente en, comprendido esencialmente por, etc.

25 En consecuencia, el alcance de la protección no está limitado por la descripción expuesta anteriormente, sino que únicamente está limitada por las reivindicaciones que siguen a continuación, alcance que incluye todos los equivalentes de la materia objeto de las reivindicaciones. Todas y cada una de las reivindicación se incorporan en la especificación como un aspecto de la presente invención. De este modo, las reivindicaciones son una descripción  
30 adicional y son un añadido a la descripción detallada de la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una composición de polietileno multimodal con al menos dos componentes de polietileno, en donde:
- (a) cada componente tiene una distribución de pesos moleculares de igual a o menor de 5;
- (b) un componente tiene un peso molecular más alto que el otro componente;
- 5 (c) el componente de peso molecular más alto tiene un valor de parámetro "a" de igual a o mayor de 0,35 cuando se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con  $n = 0$ ,
- en donde el componente de peso molecular más alto contiene igual a o menos de una ramificación de cadena larga por 10.000 átomos de carbono, y
- 10 en donde la relación de ramificación de cadena corta en el componente de peso molecular más alto a ramificación de cadena corta en el componente de peso molecular más bajo es igual a o mayor de 1.
- 2.- La composición de la reivindicación 1, en donde el componente de peso molecular más alto comprende un copolímero de etileno y 1-olefina y el componente de peso molecular más bajo comprende un copolímero de etileno y 1-olefina, y en donde la 1-olefina en los dos componentes puede ser igual o diferente.
- 3.- La composición de la reivindicación 2, en donde la 1-olefina es 1-hexeno en los dos componentes.
- 15 4.- La composición de la reivindicación 2, en donde la cantidad de 1-olefina en el componente de peso molecular más alto es igual a o mayor de 1,5 veces la cantidad de 1-olefina en el componente de peso molecular más bajo.
- 5.- La composición de la reivindicación 1, en donde el componente de peso molecular más alto se cataliza por un primer catalizador de metaloceno, el segundo componente de peso molecular más bajo se cataliza por un segundo catalizador de metaloceno, no siendo el primer y el segundo catalizador de metaloceno el mismo.
- 20 6.- La composición de la reivindicación 1, en donde la relación en peso de componente de peso molecular más alto a componente de peso molecular más bajo es igual a o mayor de 0,5.
- 7.- La composición de la reivindicación 1, en donde el peso molecular promedio en peso del componente de peso molecular más alto es igual a o mayor de 9 veces el peso molecular promedio en peso del componente de peso molecular más bajo.
- 25 8.- La composición de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno multimodal tiene una densidad de desde 0,920 g/cc a 0,965 g/cc.
- 9.- La composición de la reivindicación 1 con índice de fluidez de alta carga de igual a o menor de 30 g/10 min, en donde el índice de fluidez de alta carga se determina según la norma ASTM D 1238 condición E a 190 °C con un peso de 21.600 gramos.
- 30 10.- La composición de la reivindicación 1 con una distribución de pesos moleculares de más de 6.
- 11.- La composición de la reivindicación 1 con una energía de impacto Charpy con entallas a 23 °C de más de 0,7 Julios según la norma ASTM F 2231.
- 12.- La composición de la reivindicación 1 con una temperatura crítica Charpy de dúctil a frágil de igual a o menor de -25 °C según la norma ASTM F 2231.
- 35 13.- La composición de la reivindicación 1 con un PENT de más de 1.500 horas según la norma ASTM F 1473.
- 14.- Una tubería PE80 o PE100 que comprende la composición de polietileno multimodal de la reivindicación 1.
- 15.- Una tubería que comprende la composición de polietileno multimodal de la reivindicación 1 y con un valor de temperatura crítica S4 de propagación rápida de fisura igual a o menor de -15 °C según la norma ISO 13477.
- 40 16.- Una tubería que comprende la composición de polietileno multimodal de la reivindicación 1 y con una resistencia hidrostática a largo plazo igual a o mayor de 1.000 horas según la norma ASTM D 2837.
17. Un método de fabricación de la tubería de la reivindicación 14 que comprende la extrusión de la composición de polietileno multimodal para formar la tubería.

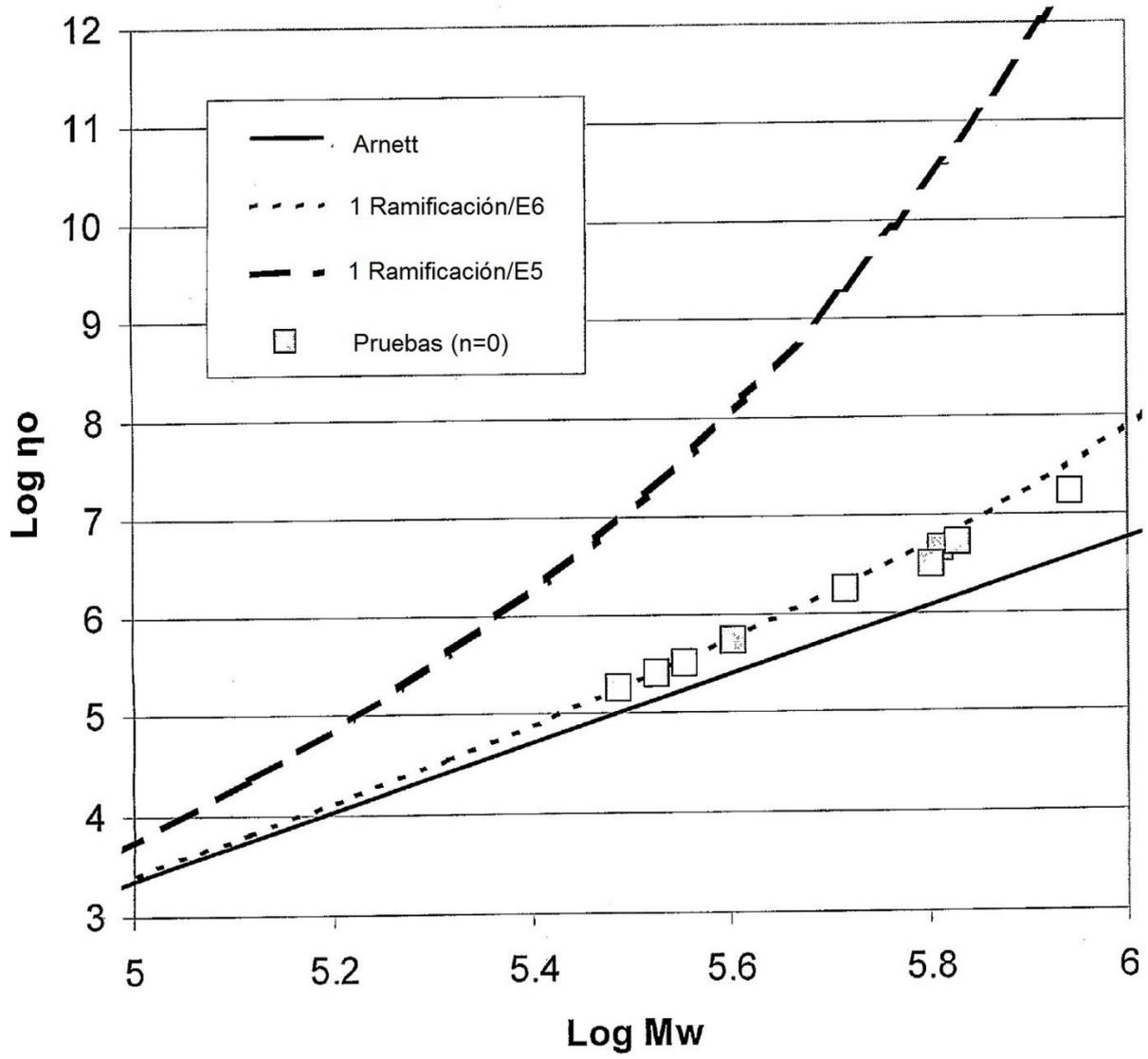


Figura 1