

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 612**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2014 PCT/US2014/018243**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14134015**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2014 E 14710696 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2961780**

54 Título: **Resinas poliméricas con características mejoradas de procesabilidad y fractura de fusión**

30 Prioridad:

27.02.2013 US 201313778693

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2017

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**INN, YONGWOO y
YANG, QING**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 624 612 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

Resinas poliméricas con características mejoradas de procesabilidad y fractura de fusión

Antecedentes de la invención

5 La presente descripción se refiere generalmente a composiciones poliméricas y métodos de fabricación y uso de las mismas. Más específicamente la presente descripción se refiere a composiciones poliméricas que tienen características mejoradas de procesabilidad y fractura de fusión.

Campo Técnico

10 Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para la preparación de una amplia variedad de productos valiosos debido a su combinación de características tales como rigidez, ductilidad, propiedades de barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad y bajo coste. En particular, el polietileno (PE) es uno de los mayores polímeros en volumen consumidos en el mundo. Es un polímero versátil que ofrece un alto rendimiento con respecto a otros polímeros y materiales alternativos tales como vidrio o metal.

Existe una necesidad continua de composiciones poliméricas mejoradas que muestren las características de procesamiento deseadas.

15 Breve resumen

Se describe aquí un polímero catalizado por metaloceno que comprende (i) un componente de peso molecular más alto y (ii) un componente de peso molecular más bajo donde el polímero tiene un índice de polidispersidad desde 10 a 26; una viscosidad de cizallamiento cero desde 5×10^5 Pa.s a 2×10^{14} Pa.s y una tensión crítica para la transición suave a áspera desde 20KPa a 85 KPa a una frecuencia de cizallamiento desde $1,5 \text{ s}^{-1}$ a 17 s^{-1} .

20 También se describe aquí polietileno catalizado por metaloceno dual que comprende (i) un componente de peso molecular más alto y (ii) un componente de peso molecular más bajo donde el polímero tiene un índice de polidispersidad desde 10 a 26; una viscosidad de cizallamiento cero desde 5×10^5 Pa.s a 2×10^{14} Pa.s y una tensión crítica para la transición suave a áspera desde 20KPa a 85 KPa a una frecuencia de cizallamiento de desde $1,5 \text{ s}^{-1}$ a 17 s^{-1} .

Breve descripción de los dibujos

25 La figura 1 representa las estructuras de los compuestos usados en la preparación de las muestras del ejemplo 1.

La figura 2 es el perfil de distribución de peso molecular de las muestras del ejemplo 1.

La figura 3 es un gráfico de la viscosidad en función de la frecuencia para las muestras del ejemplo 1.

Descripción detallada

30 Se describen aquí nuevos polímeros y métodos de preparación y uso de los mismos. Aquí, el polímero se refiere tanto a un material recogido como producto de una reacción de polimerización (p.ej., un reactor o resina virgen) como a una composición polimérica que comprende un polímero y uno o más aditivos. En una realización, un monómero (p.ej., etileno) se puede polimerizar usando metodologías descritas aquí para producir un polímero del tipo que se describe aquí.

35 En una realización los polímeros del tipo descrito aquí se caracterizan como polímeros catalizados por metaloceno que tienen una procesabilidad mejorada y se designan como POL-IPs. Se describen aquí características adicionales de los POL-IPs.

40 En una realización, un POL-IP del tipo descrito aquí se puede preparar mediante cualquier metodología adecuada, por ejemplo empleando uno o más sistemas catalíticos, en uno o más reactores, en solución, en suspensión, o en fase gaseosa, y/o por variación de la concentración del monómero en la reacción de polimerización, y/o por cambio de cualquiera/todos los materiales o parámetros involucrados en la producción de los POL-IPs, como se describirá aquí con más detalle más adelante.

45 El POL-IP de la presente descripción se puede producir usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa aquí, "el reactor de polimerización" incluye cualquier reactor capaz de polimerizar monómeros olefínicos para producir homopolímeros y/o copolímeros. Los homopolímeros y copolímeros producidos en el reactor se pueden denominar como resina y/o polímeros. Los diversos tipos de reactor incluyen, pero no se limitan a aquellos que se pueden denominar como discontinuos, suspensión, fase gaseosa, solución, alta presión, tubular, autoclave, u otro reactor y/o reactores. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluido o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales y/o horizontales. Reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclave y/o reactores tubulares. Los tipos de reactor
50 pueden incluir procesos discontinuos y/o procesos en continuo. Los procesos en continuo pueden usar descarga o transferencia del producto intermitente y/o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial

o total del monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, catalizador y/o co catalizadores, diluyentes, y/u otros materiales del proceso de polimerización.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o diferente tipo, manejados en cualquier configuración adecuada. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un sistema de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes desde el primer reactor de polimerización al segundo reactor. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia, o manual o automática, de un polímero desde un reactor al subsiguiente reactor o reactores para una polimerización adicional. Alternativamente, polimerización multi-etapa o multi-paso puede tener lugar en un solo reactor, en donde las condiciones se cambian para que tengan lugar una reacción de polimerización diferente.

Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser iguales o diferentes de las condiciones de operación de cualquier otro de los reactores involucrados en el proceso general de producción del polímero de la presente descripción. Sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluya, pero no se limita a reactores de bucle múltiples, reactores de fase gaseosa múltiples, una combinación de reactores de bucle y fase gaseosa, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden manejarse en serie o en paralelo. En una realización, se puede emplear cualquier disposición y/o combinación de reactores para producir el polímero de la presente descripción.

De acuerdo con una realización, el sistema del reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle. Tales reactores pueden comprender bucles verticales u horizontales. Monómero, diluyente, sistema de catalizador, y opcionalmente cualquier co-monómero pueden alimentarse continuamente a un reactor de suspensión en bucle, donde ocurre la polimerización. Generalmente, los procesos en continuo pueden comprender la introducción en continuo de un monómero, un catalizador, y/o un diluyente en un reactor de polimerización y la separación en continuo de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede ser destellado para eliminar los líquidos que comprenden el diluyente del polímero sólido, monómero y/o co-monómero. Varias tecnologías se pueden usar para esta etapa de separación incluyendo pero no limitado a, destellar que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; la separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; la separación por centrifugación; u otro método apropiado de separación.

Procesos típicos de polimerización en suspensión (también conocidos como procesos de forma de partícula) se describen en los documentos de Patentes U.S. Nos. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415.

Diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se va a polimerizar e hidrocarburos que son líquidos en 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 bucle pueden ocurrir bajo condiciones de volumen donde no se usa disolvente. Un ejemplo es la polimerización del monómero de propileno como se describe en el documento de Patente U.S. No. 5,455,314.

De acuerdo con otra realización, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclaje continua que contiene uno o más monómeros reciclados continuamente a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclaje puede ser retirada del lecho fluidizado y reciclada de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede ser retirado del reactor y un monómero nuevo o reciente se puede añadir para reemplazar al monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso de polimerización de olefinas en fase gaseosa en múltiples etapas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene el catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en los documentos de Patente U.S. Nos. 4,588,790, 5,352,749, y 5,436,304.

De acuerdo con otra realización más, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden el monómero, iniciadores o catalizadores recientes. El monómero puede arrastrarse con una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalíticos pueden arrastrarse con una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear apropiadamente para obtener las condiciones de reacción de polimerización óptimas.

De acuerdo con otra realización más, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero se pone en contacto con la composición del catalizador mediante una agitación

adecuada u otros medios. Se puede emplear un portador que comprende un diluyente orgánico o un exceso de monómero. Si se desea, el monómero se puede poner en contacto en la fase de vapor con el producto de reacción catalítico, 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 solución del polímero en el medio de reacción. La agitación puede emplearse para obtener un mejor control de la temperatura y mantener las mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan los medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación del catalizador o componentes del catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Sistemas de reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de la materia prima, preparación y almacenamiento del catalizador, extrusión, reactor de enfriamiento, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclaje, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio, y control del proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficacia de la polimerización y para proporcionar las propiedades poliméricas incluyen, pero no se limitan a, temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador o co-catalizador, y las concentraciones de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, peso molecular del polímero y distribución del peso molecular. Temperaturas de polimerización adecuadas pueden ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de des-polimerización, de acuerdo con la Ecuación de Energía Libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye desde 60°C a 280°C, por ejemplo, y/o desde 70°C a 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización y/o proceso de polimerización.

Presiones adecuadas variarán de acuerdo con el reactor y proceso de polimerización. La presión para polimerización en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 1.000 psig. La presión para polimerización en fase gaseosa es normalmente de 200 – 500 psig. La polimerización a alta presión en reactores tubulares o reactores autoclave se realiza generalmente entre 20.000 y 75.000 psig. Los reactores de polimerización pueden operar también en una región supercrítica que tiene lugar generalmente a temperaturas y presiones más altas. La operación por encima de un punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de diversos reactivos se puede controlar para producir polímeros con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de un uso final propuesto que se formará con el polímero y el método de preparación de ese producto pueden variar para determinar las propiedades del producto final deseado. Las propiedades mecánicas incluyen, pero no se limitan a ensayos de resistencia a la tracción, módulo de flexión, resistencia al impacto, fluencia, relajación de esfuerzo y dureza. Las propiedades físicas incluyen, pero no se limitan a densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de fisuras, ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

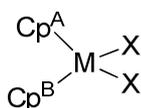
Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores, y donadores de electrones son generalmente importantes para la producción de propiedades poliméricas específicas. El co-monómero se puede usar para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se puede usar para controlar el peso molecular del producto. Los co-catalizadores se pueden usar para alquilar, eliminar venenos y/o controlar el peso molecular. La concentración de los venenos se puede minimizar, ya que los venenos pueden afectar a las reacciones y/o afectar de otro modo a las propiedades del producto polimérico. Los modificadores se pueden usar para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones pueden afectar a la estereoregularidad.

En una realización, un método para preparar un POL-IP comprende poner en contacto un monómero olefínico (p.ej., etileno) con un sistema catalítico bajo las condiciones adecuadas para la formación de un polímero del tipo descrito aquí. En una realización, el sistema catalítico comprende un complejo de un metal de transición. Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", no dependen del producto real resultante del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o del destino del co-catalizador, el catalizador, cualquier monómero olefínico usado para preparar una mezcla puesta en contacto previamente, o el soporte de activador, después de la combinación de estos componentes. Por tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", pueden incluir ambas composiciones heterogéneas o composiciones homogéneas.

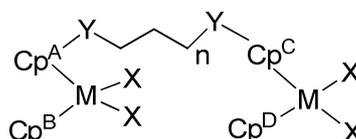
En una realización, un sistema catalítico adecuado para la preparación de un POL-IP comprende al menos un compuesto que contiene metaloceno. Aquí, el término "metalloceno" describe un compuesto que comprende al menos un resto del tipo cicloalcadienilo η^3 a η^5 , donde los restos cicloalcadienilo η^3 a η^5 incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, que incluyen derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de estos. Posibles sustituyentes de estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta descripción comprenden ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido.

En una realización, un sistema catalítico adecuado para la preparación de un POL-IP comprende al menos dos compuestos que contienen metaloceno. Ejemplos no limitantes de compuestos adecuados para su uso en esta descripción que contienen metaloceno se describen con más detalle en los documentos de Patente U.S. Nos. 4,939,217; 5,191,132; 5,210,352; 5,347,026; 5,399,636; 5,401,817; 5,420,320; 5,436,305; 5,451,649; 5,496,781; 5,498,581; 5,541,272; 5,554,795; 5,563,284; 5,565,592; 5,571,880; 5,594,078; 5,631,203; 5,631,335; 5,654,454; 5,668,230; 5,705,478; 5,705,579; 6,187,880; 6,509,427; 7,026,494, y los documentos de Patentes U.S. App. Nos. 20100190926 A1 y 20120059134. Otros procesos para preparar compuestos de metaloceno adecuados para uso en esta descripción se han descrito en referencias tales como: Koppl, A.; Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001, 165,23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97. Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112. Los siguientes tratados describen también tales métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; New York, 1974.; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986. En una realización, el POL-IP se prepara usando un sistema catalítico que comprende dos compuestos que contienen metaloceno y se pueden caracterizar como un polímero dual de metaloceno o una resina dual de metaloceno. En una realización tales catalizadores duales de metaloceno se pueden usar para preparar resinas bimodales o similares a las resinas bimodales del tipo descritas aquí.

En una realización, el catalizador de metaloceno dual usado para la preparación del POL-IP comprende un metaloceno sin puente, designado como MTE-A. En una realización, MTE-A es un compuesto que se puede caracterizar por una de las fórmulas generales 1 o 2:



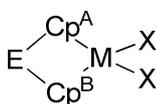
Formula 1



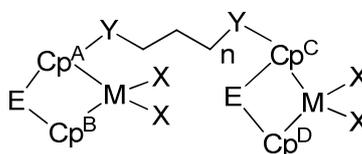
Formula 2

donde cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metil, bencil, fenil, H, BH₄, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbiloamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'₂ donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, y SO₃R'' donde R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR₂ o SiR₂ donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un grupo indenilo, o un grupo fluorenilo y donde cualquier sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D puede ser H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono. En una realización, MTE-A es un compuesto dinuclear donde cada resto metálico tiene las mismas características estructurales descritas previamente aquí.

En una realización, el catalizador de metaloceno dual usado para la preparación del POL-IP comprende además un compuesto de metaloceno puente designado en lo sucesivo como MTE-B. En una realización, MTE-B se puede caracterizar por una de las fórmulas generales 3 o 4:



Formula 3



Formula 4

donde M es Ti, Zr o Hf; cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metil, bencil, fenil, H, BH₄, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbiloamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'₂ donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o SO₃R'' donde R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que hasta de 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR₂, SiR₂, o R₂CCR₂ que puede ser lineal o cíclico y donde R es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un grupo indenilo, o un grupo fluorenilo y donde cualquier sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D puede ser H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono. E representa un grupo puente que puede comprender (i) una resto cíclico o heterocíclico que

tiene hasta 18 átomos de carbono, (ii) un grupo representado por la fórmula general $E^A R^{3A} R^{4A}$, donde E^A es C, Si, Ge, o B, y R^{3A} y R^{4A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de C, (iii) un grupo representado por la fórmula general $-CR^{3B}R^{4B}-CR^{3C}R^{4C}-$, donde R^{3B} , R^{4B} , R^{3C} y R^{4C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o (iv) un grupo representado por la fórmula general SiR^2-CR_2 donde X es Si o C y R es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; o $-SiR^{3D}R^{4D}-SiR^{3E}R^{4E}-$ donde R^{3D} , R^{4D} , R^{3E} y R^{4E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, y donde al menos uno de R^{3A} , R^{3B} , R^{4A} , R^{4B} , R^{3C} , R^{4C} , R^{3D} , R^{4D} , R^{3E} , R^{4E} , o el sustituyente en Cp, Cp₁, o Cp₂, es (1) un grupo alqueno terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono o (2) un compuesto dinuclear donde cada resto metálico tiene la misma característica estructural que MTB-E.

- 10 El POL-IP puede comprender aditivos. Ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizantes, nucleadores, modificadores de superficie, pigmentos, agentes deslizantes, antibloqueos, agentes de pegajosidad, coadyuvantes para el procesamiento de polímeros, y combinaciones de los mismos. Tales aditivos se pueden usar individualmente o en combinación y se pueden poner en contacto con el polímero antes, durante, o después de la preparación del POL-IP como se describe aquí. Tales aditivos se pueden añadir mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo durante una etapa de extrusión o combinación así como durante la peletización o procesamiento posterior en un artículo de uso final.

20 En una realización, el POL-IP comprende polietileno. Por ejemplo el POL-IP puede comprender un homopolímero de polietileno. Debe entenderse que puede estar presente una cantidad intranscendente de co-monómero en los polímeros descritos aquí y el polímero se puede considerar todavía un homopolímero. Aquí una cantidad intranscendente de un co-monómero se refiere a una cantidad que no afecta sustancialmente a las propiedades del polímero descritas aquí. Por ejemplo un co-monómero puede estar presente en una cantidad de menos de aproximadamente 0,5% en peso, 0,1% en peso, o 0,01% en peso en base al peso total del polímero.

25 En una realización alternativa, el POL-IP comprende un copolímero de polietileno. Ejemplos de co-monómeros adecuados incluyen sin limitarse a hidrocarburos insaturados que tienen desde 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 algunas realizaciones el POL-IP es un co-polímero de etileno y 1-hexeno. También se contempla la aplicabilidad de los aspectos y características descritas aquí para polímeros olefínicos lineales diferentes de etileno (p.ej., propileno y 1-butileno) y copolímeros de olefinas.

30 Un POL-IP del tipo descrito aquí puede ser una resina multimodal. Aquí, la "modalidad" de una resina polimérica se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular, como se puede mostrar, por ejemplo, por cromatografía de permeación en gel (GPC). La fracción en peso del polímero se refiere a la fracción en peso de moléculas de un tamaño dado. Un polímero que tiene una curva de distribución de peso molecular que muestra un solo pico se puede denominar polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos se puede denominar como polímero bimodal o similar a bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos se puede denominar como polímero trimodal. Los polímeros que tienen curvas de distribución de peso molecular que muestran más de un pico se pueden denominar colectivamente como polímeros o resinas multimodales. Es sabido que, en algunos casos, un polímero multimodal puede parecer que tiene un solo pico mediante, por ejemplo, análisis GPC, cuando en realidad el polímero es en sí mismo multimodal. En tales casos, el solapamiento de los picos puede oscurecer la presencia de otros picos y puede implicar unimodalidad, cuando en realidad la multimodalidad es una representación más precisa de la naturaleza del polímero o polímeros.

45 En una realización, el POL-IP se caracteriza como una resina similar a bimodal. Tal resina similar a bimodal puede mostrar dos picos en un perfil de GPC, pero es diferente de las resinas bimodales convencionales. Un GPC de un POL-IP del tipo descrito aquí puede mostrar las siguientes características identificables (i) un pico atribuible a un componente de peso molecular más alto (HMW) y (ii) un pico atribuible a un componente de peso molecular más bajo (LMW) donde los picos atribuibles al componente HMW y al componente LMW no están separados de la línea base.

50 En una realización, el componente LMW está presente en el POL-IP en una cantidad que oscila desde el 70 por ciento en peso (%p) al 97 por ciento en peso, alternativamente desde el 75% en peso al 95% en peso, o alternativamente desde el 80% en peso al 90% en peso. En una realización, el componente HMW está presente en el POL-IP en una cantidad que oscila desde el 3% en peso al 30% en peso, alternativamente desde el 5% en peso al 25% en peso, o alternativamente desde el 5% en peso al 20% en peso. Los componentes individuales de la composición polimérica se pueden obtener mediante deconvolución de un GPC de un polímero (p.ej., POL-IP) como se describe en la Publicación de Patente U.S: No. 20070298508.

55 En una realización, el POL-IP tiene un peso molecular medio en peso (M_w) desde 260 Kg/mol a 360 Kg/mol, alternativamente desde 280 Kg/mol a 350 Kg/mol, o alternativamente desde 290 Kg/mol a 340 Kg/mol. En una realización, el POL-IP tiene un peso molecular medio en número (M_n) desde 12 Kg/mol a 26 Kg/mol, alternativamente desde 13 Kg/mol a 25 Kg/mol, o alternativamente desde 14 Kg/mol a 24 Kg/mol. En una realización, el POL-IP tiene un peso molecular medio z (M_z) desde 1.500 Kg/mol a 2.500 Kg/mol, alternativamente desde 1.550 Kg/mol a 2.400 Kg/mol, o alternativamente desde 1.600 Kg/mol a 2350 Kg/mol. El peso molecular

medio en peso describe la distribución de peso molecular de una composición polimérica y se calcula de acuerdo con la ecuación 1:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

5 donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Los pesos moleculares medios se pueden expresar en kilogramo por mol (g/mol) o kiloDaltons y se determinan por cromatografía de permeación en gel.

El peso molecular medio en número es la media común de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculada mediante la medida del peso molecular de n moléculas poliméricas, sumando los pesos, y dividiendo por n .

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

10 El peso molecular medio z es el peso molecular medio de orden superior que se calcula de acuerdo con la ecuación (3)

$$M_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \text{ (kg mol}^{-1}\text{)} \quad (3)$$

15 donde n_i es la cantidad de sustancia de especies i y M_i es la masa molar de las especies.

El POL-IP se puede caracterizar además mediante una distribución de peso molecular (MWD) para todo el polímero desde 10 a 26, alternativamente desde 11 a 25, o alternativamente desde 12 a 24. El POL-IP se puede caracterizar además mediante una MWD para el componente HMW desde 1,3 a 2, alternativamente desde 1,4 a 1,9, o alternativamente desde 1,5 a 1,9. El POL-IP se puede caracterizar además mediante una MWD para el componente LMW desde 4 a 9, alternativamente desde 4,5 a 9, o alternativamente desde 5 a 8. La MWD se refiere a la relación de la media de peso de M_w a M_n , que también se denomina como índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente como polidispersidad.

25 El POL-IP se puede caracterizar además como teniendo un M_z/M_w desde 5 a 9, alternativamente de 5,5 a 8,5, o alternativamente de 5,7 a 8.

El POL-IP se puede caracterizar por el grado de ramificación presente en los componentes individuales y/o en la composición total. La ramificación de cadena corta (SCB) se conoce por sus efectos en las propiedades del polímero tales como rigidez, propiedades de tracción, resistencia al calor, dureza, resistencia a la permeación, contracción, resistencia a la fluencia, transparencia, resistencia al agrietamiento por tensión, flexibilidad, resistencia al impacto, y propiedades del estado sólido de polímeros semi-cristalinos tales como polietileno. En una realización, un polímero del tipo descrito aquí (es decir, POL-IP) se caracteriza además por una distribución de ramificación de un monómero inverso o una distribución de ramificación de cadena corta inversa (SCBD) resultante en SCB que ocurre principalmente en el componente HMW del polímero. Por ejemplo del 50 por ciento (%) al 85% del SCB se puede localizar en el componente HMW del POL-IP, alternativamente del 60% al 80% o alternativamente del 65% al 80%. Aquí, el SCBD se refiere al número de SCB por 1.000 átomos de carbono en cada peso molecular a través del perfil MWD de un polímero.

En una realización, un polímero del tipo descrito aquí (es decir, POL-IP) se caracteriza por un contenido de ramificación de cadena corta desde 0,5 a 3,5 ramificaciones de cadena corta por 1.000 átomos de carbono totales, alternativamente desde 0,5 a 3, alternativamente desde 1 a 3, o alternativamente desde 1 a 2,5.

40 La ramificación de cadena larga (LCB) ejerce sus efectos en la reología del polímero. Un POL-IP puede contener desde 0,002 a 0,2 ramificaciones de cadena larga por aproximadamente átomos de carbono totales, alternativamente desde 0,001 a 0,1 LCB por 1.000 átomos de carbono totales, o alternativamente desde 0,003 a 0,3 LCB por 1.000 átomos de carbono totales; donde el contenido de LCB se determina por el modelo Janzen-Colby que se encuentra en J. Janzen y R.H. Colby, *J. Molecular Structure*, 485, 569 (1999).

45 El POL-IP se puede caracterizar por tener una densidad desde 0,945 g/cc a 0,955 g/cc, alternativamente desde 0,948 g/cc a 0,955 g/cc, o alternativamente desde 0,950 g/cc a 0,955 g/cc determinada de acuerdo con ASTM D 1505.

ES 2 624 612 T3

5 El POL-IP se puede caracterizar por tener un índice en fusión de alta carga (HLMI) desde 5 g/10 min a 12 g/10 min, alternativamente desde 5 g/10 min a 10 g/10 min, alternativamente desde 6 g/10 min a 10 g/10 min, o alternativamente desde 6 g/10 min a 9 g/10 min. El HLMI se refiere a la cantidad de un polímero que se puede forzar a través de un orificio de un reómetro de extrusión de 0,0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21,6 kilogramos en 10 minutos a 190°C, determinado de acuerdo con ASTM D 1238.

En una realización, un POL-IP del tipo descrito aquí tiene una viscosidad de cizallamiento cero (E_0), en el intervalo desde 5×10^5 Pa.s a 2×10^{14} Pa.s, alternativamente desde 5×10^5 Pa.s a $1,5 \times 10^{14}$ Pa.s, alternativamente desde 6×10^5 Pa.s a $1,5 \times 10^{14}$ Pa.s, o alternativamente desde 6×10^5 Pa.s a $1,3 \times 10^{14}$ Pa.s determinado de acuerdo con el modelo Carreau-Yasuda (CY) representado por la ecuación (4) cuando $n=0,1818$:

$$10 \quad E = E_0 \left[1 + \left(T_\xi \dot{\gamma} \right)^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

(4)

donde

E = viscosidad (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ = frecuencia de cizallamiento (1/s)

15 a = parámetro de amplitud reológica

T_ξ = tiempo de relajación (s) [describe la localización en tiempo real de la región de transición]

E_0 = viscosidad de cizallamiento 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 cizallamiento]

20 Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de potencia n se mantiene a un valor constante. Los detalles del significado e interpretación del modelo 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 Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987).

25 La viscosidad de cizallamiento cero se refiere a la viscosidad de la composición polimérica a una velocidad de cizallamiento cero y es indicativo de la estructura molecular de los materiales. Además, para polímeros fundidos, la viscosidad de cizallamiento cero es a menudo un indicador útil para el procesamiento de atributos tales como la resistencia en estado fundido de polímeros fundidos en procesos de polimerización. Por ejemplo, cuanto más alta es la viscosidad de cizallamiento cero, mejor es la resistencia en estado fundido.

30 En una realización, el POL-IP tiene un valor de “ a ” desde 0,03 a 0,4, alternativamente desde 0,033 a 0,39, alternativamente desde 0,033 a 0,385, o alternativamente desde 0,035 a 0,38 en donde la viscosidad compleja dinámica frente al barrido de frecuencias se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n=0,1818$.

En una realización, el POL-IP tiene un valor de “tau eta” (T_ξ) desde 7 segundos (s) a 2×10^5 s en donde la viscosidad compleja dinámica frente al barrido de frecuencias se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n=0,1818$.

35 En una realización, un POL-IP preparado como se describe aquí puede mostrar una fractura de fusión reducida durante la formación y procesamiento del polímero fundido cuando se compara con un polímero catalizado por metaloceno dual típico. El tipo, grado, y condiciones bajo las cuales el polímero fundido experimenta una fractura de fusión pueden variar dependiendo de la microestructura del polímero. En una realización, un POL-IP del tipo descrito aquí muestra una tendencia reducida a la fractura de fusión como se determina mediante la medida de la tensión de cizallamiento en función de la velocidad de cizallamiento usando reometría capilar.

40 La reometría capilar es una técnica por la cual una muestra sometida a extrusión a través de una matriz de dimensiones definidas y a la caída de presión de cizalla a través de la matriz se registra a unos caudales volumétricos establecidos. En una realización, un POL-IP es el objetivo de un experimento de extrusión capilar para caracterizar el comportamiento de la fractura de fusión del polímero. El experimento de extrusión capilar se puede llevar a cabo usando cualquier metodología adecuada. Por ejemplo, los experimentos de extrusión capilar se pueden realizar a 190°C, usando un reómetro capilar de doble orificio (Rosand RH-7, Malvern) que opera en modo de velocidad constante. Se puede usar una matriz capilar con 1 mm de diámetro y una longitud de 16 mm y un orificio de matriz con 1 mm de diámetro. El ángulo de entrada para las matrices puede ser de 180°, y la relación de contracción del cilindro de depósito a la matriz puede ser 15. Una etapa de ensayo de velocidad de cizallamiento se

5 puede realizar para una muestra dada para obtener la velocidad de cizallamiento aparente ($\dot{\gamma}_A$) y la tensión de cizallamiento aparente (σ_A) de acuerdo con la ecuación 5:

$$\dot{\gamma}_A = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \text{y} \quad \sigma_A = \frac{R \Delta P}{2 L}$$

(5)

5 donde R es el radio capilar, ΔP es la medida de la caída de la presión a través del capilar, L es la longitud del capilar, y Q es el caudal impuesto. Las correcciones de Bagley y Rabinowitsch se aplican para obtener un valor más realista de la tensión de cizallamiento (σ_w) y velocidad de cizallamiento ($\dot{\gamma}_w$) respectivamente de acuerdo con la ecuación 6:

$$\sigma_w = \frac{R (\Delta P - P_o)}{2 L} \quad \text{y} \quad \dot{\gamma}_w = \left(\frac{3+b}{4} \right) \dot{\gamma}_A$$

10

(6)

donde P_o es la presión medida para el orificio de la matriz y $b = d(\log \dot{\gamma}_A)/d(\log \sigma_w)$. Los extruidos se pueden recoger a diferentes velocidades de cizallamiento y tomar una imagen usando un microscopio óptico para identificar la tensión crítica de inicio y las velocidades de cizallamiento de las fracturas de fusión.

15

En una realización, POL-IPs muestran una transición suave a áspera que ocurre a una tensión crítica desde 20 kPa a 85 kPa, alternativamente desde 30 kPa a 80 kPa o alternativamente desde 35 kPa a 70 kPa. La tensión crítica se refiere a la tensión de cizallamiento que sirve como el detonante para el comienzo de una distorsión de extrusión específica o una fractura de fusión. La transición suave a áspera puede denominarse también como fractura de fusión superficial (SMF) o fractura de fusión de piel de tiburón (SSMF). El comienzo de la transición suave a áspera es una inestabilidad polimérica que se origina a la salida de una matriz durante la extrusión del polímero fundido (es decir, fusión) a través de la matriz. La transición suave a áspera se puede atribuir a la aceleración (alta velocidad de estiramiento) del fundido mientras sale de la matriz. Sin desear estar limitado por la teoría, se planteó la hipótesis de que el fundido que abandona la matriz en la zona próxima a la pared experimenta una deformación por tracción grande, rápida mientras que el campo de velocidad se ajusta desde la condición de límite no deslizante a la condición de superficie libre. La gran tensión en la superficie libre provoca grietas periódicas que dan como resultado distorsiones periódicas de amplitud pequeña denominadas de piel de tiburón, que es un defecto superficial visible presente en el producto que se va a producir desde la matriz (p.ej., tubo). La tensión crítica se relaciona con el comienzo de la transición suave a áspera. En una realización, un POL-IP puede mostrar una transición suave a áspera que ocurre a una velocidad de cizallamiento crítica desde $1,5 \text{ s}^{-1}$ a 17 s^{-1} , alternativamente desde $1,2 \text{ s}^{-1}$ a $16,5 \text{ s}^{-1}$, alternativamente desde $1,8 \text{ s}^{-1}$ a $16,5 \text{ s}^{-1}$, alternativamente desde $1,4 \text{ s}^{-1}$ a 16 s^{-1} , o alternativamente desde $1,6 \text{ s}^{-1}$ a 18 s^{-1} . Aquí, la velocidad de cizallamiento se refiere a la velocidad de extrusión que sirve como detonante para el comienzo de una distorsión de extrusión específica o fractura de fusión.

20

25

30

35

En una realización, los POL-IPs muestran una magnitud de fractura de deslizamiento-adhesión (SSF) a desde 200 psi a 1.200 psi, alternativamente desde 217 psi a 1.100 psi, alternativamente desde 210 psi a 1.100 psi, o alternativamente desde 220 psi a 1.000 psi. La SSF se cree que ocurre cuando la tensión de cizallamiento en la pared de la matriz supera la tensión crítica. Cuando esto ocurre, el fundido se mueve hacia delante como un tapón, aliviando la presión detrás de él y permitiendo que los segmentos de la cadena se orienten para retroceder algo. Una vez que se alivia la presión, la velocidad de movimiento del polímero se ralentiza y se reestablece la condición de límite no deslizante. Durante la SSF la presión dentro de la matriz fluctúa y la salida del polímero es inestable. La oscilación de la magnitud de la presión SSF se registra y se correlaciona con la aparición de fracturas de fusión.

40

Un POL-IP puede mostrar una procesabilidad mejorada como se indica por el valor N_{100} que es la pendiente de la curva de viscosidad a una frecuencia de 100 rad/s. La N_{100} es a menudo un indicador útil de la producción en procesos poliméricos. Por ejemplo, un POL-IP puede tener un valor de N_{100} desde 0,2 a 0,5, alternativamente desde 0,23 a 0,49, o alternativamente desde 0,25 a 0,47.

45

Mejoras adicionales en el procesamiento pueden incluir una disminución en la presión de la cabeza. La viscosidad a 100 rad/s es un indicador útil que se correlaciona con la presión de extrusión en procesos poliméricos. Por ejemplo, un POL-IP puede tener una viscosidad a un valor de 100 rad/s desde $2 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $2,4 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, alternativamente desde $1,9 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $2,3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, alternativamente desde $1,8 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $2,2 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

50

En una realización, el POL-IP se pone en contacto con uno o más coadyuvantes de procesamiento de polímeros (PPAs) para formar una composición POL-IP o POL-IPC. Una PPA funciona mejorando las características de procesamiento del polímero y eliminando las imperfecciones relacionadas con la superficie que ocurren durante el

procesamiento. Cualquier PPA adecuado se puede poner en contacto con el POL-IP para formar una composición adecuada para uso en esta descripción. Ejemplos de PPA adecuados para uso con POL-IPs incluyen, sin limitarse a, fluoroelastómeros, polietilenglicol, ceras de polietileno de bajo peso molecular y combinaciones de los mismos. En un aspecto, el PPA es un fluoroelastómero. POL-IPs pueden mostrar un procesamiento y/o características de fractura de fusión que son similares a aquellas descritas previamente aquí para el POL-IP. En algunas realizaciones, el procesamiento y/o las características de fractura de fusión de los POL-IPs se mejoran con respecto a esas del POL-IP. En una realización un POL-IP del tipo descrito aquí se caracteriza por la capacidad para formar una composición con un PPA (p.ej., fluoroelastómero) (es decir, para formar un POL-IPC) que presenta un procesamiento y/o unas características de fractura de fusión mejoradas.

POL-IPs como se describen aquí se pueden formar en varios artículos, incluyendo pero no limitado a, recipientes domésticos, utensilios, productos de película, tambores, depósitos de combustible, tuberías, geomembranas, y revestimientos. En un aspecto, el POL-IP de esta descripción se fabrica en un tubo mediante un proceso de moldeado de plástico tal como extrusión.

La extrusión de tubo en los términos más sencillos se realiza por fusión, transportando los gránulos de polietileno en una forma particular (generalmente una forma anular), y solidificando esa forma durante un proceso de enfriamiento. Hay numerosas etapas para la extrusión de tubo como se indica a continuación. La materia prima polimérica puede ser o una resina de polietileno pre-pigmentada o puede ser una mezcla de polietileno natural y concentrado de color (denominada como "mezcla de sal y pimienta"). En Norteamérica, la materia prima más común para la extrusión de tubo es "la mezcla de sal y pimienta". En Europa y otras zonas del mundo, la materia prima más común para la extrusión de tubo es la resina de polietileno pre-pigmentada. La materia prima es controlada rigurosamente para obtener el producto acabado apropiado (tubo) y las especificaciones finales del consumidor.

La materia prima se alimenta después a una extrusora. El sistema de extrusión más común para la producción de tubos es una extrusora de un solo tornillo. El propósito de la extrusora es fundir, transportar, y homogeneizar los gránulos de polietileno. Las temperaturas de extrusión oscilan típicamente desde 178°C a 250°C dependiendo del diseño del tornillo de la extrusora y de las propiedades de flujo del polietileno.

El polímero fundido se pasa después a través de una matriz. La matriz distribuye el polímero fundido de polietileno homogéneo alrededor de un mandril sólido, que le da forma de forma anular. Los ajustes se pueden hacer a la salida de la matriz para intentar compensar el hundimiento del polímero a través del resto del proceso. Para que el tubo cumpla con los parámetros dimensionales adecuados, el tubo se dimensiona después. Hay dos métodos para dimensionar: vacío o presión. Ambos emplean técnicas diferentes y equipos diferentes.

A continuación, el tubo se enfría y solidifica en las dimensiones deseadas. El enfriamiento se acompaña del uso de varios tanques de agua donde el tubo exterior se sumerge o el exterior del tubo se rocía con agua. El tubo se enfría desde la superficie exterior a la superficie interior. La pared interior y las superficies interiores del tubo pueden permanecer muy calientes durante un largo período de tiempo, ya que el polietileno es un pobre conductor del calor. Finalmente, el tubo es impreso y o enrollado o cortado a la longitud.

Ejemplos

El peso molecular y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, an Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) operando a 145°C. El caudal de la fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0,5 g/L de 2,6-di-t-butil-1,4-metilfenol (BHT) se estableció en 1 mL/min y la concentración de las soluciones de polímero se mantuvieron en el intervalo de 1,0-1,5 mg/mL, dependiendo del peso molecular. La preparación de las muestras se llevó a cabo a 150°C durante nominalmente 4 h con agitación ocasional y suave antes de transferir las soluciones a los viales de muestra para la inyección. El método de calibración integral se usó para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular usando una resina de polietileno HDPE de Chevron Philips Chemicals Company, MARLEX BHB5003, como estándar general. La tabla integral del estándar general se determinó previamente en un experimento separado con SEC-MALS.

Para la medición del barrido de frecuencias dinámico, las muestras de gránulos de PE (es decir, POL-IP) se moldearon por comprensión a 182°C durante un total de 3 minutos. Las muestras se dejaron fundir a relativa baja presión durante 1 minuto y después se sometieron a un moldeo a alta presión durante 2 minutos adicionales. Las muestras moldeadas se inactivaron después en una prensa fría (temperatura ambiente), y después discos de 25,4 mm de diámetro se estamparon fuera de las placas moldeadas para la medición en un reómetro rotacional. Las medidas se realizaron en placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C usando un reómetro de tensión controlada equipado con un sistema de cojinete de aire (Physica, MCR-500, Anton Paar). La cámara de ensayo del reómetro se purgó con nitrógeno para minimizar la degradación oxidativa. Después de la equilibración térmica, los especímenes se exprimieron entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm, y el exceso se recortó. El ensayo de barrido de frecuencia dinámica se llevó a cabo con una tensión de 1~10% en el régimen LVE a frecuencias angulares desde 0,0316 a 316 rad/s. Valores de tensión más pequeños se usaron para muestras de viscosidad alta para evitar sobrecargar el transductor del par y mantenerse dentro de los límites de viscoelasticidad lineal de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la tensión a altas frecuencias si es necesario para evitar sobrecargar el

transductor del par. Estos datos se ajustaron a la ecuación de Carreau-Yasuda para determinar la viscosidad de cizallamiento cero (η_0 , tiempo de relajación (τ), y una medida de la amplitud de la distribución del tiempo de relajación (CY-a).

5 El comportamiento de la fractura de fusión se determinó por reometría capilar. Experimentos de extrusión capilar se llevaron a cabo a 190°C, usando un reómetro capilar de doble orificio (Rosand RH-7, Malvern) manejado en modo de velocidad constante. A lo largo de este estudio se usó una matriz capilar con 1 mm de diámetro y una longitud de 16 mm y un orificio. El ángulo de entrada para las matrices fue de 180°, y la relación de contracción desde el tanque de depósito hasta la matriz fue aproximadamente 15. Las correcciones de Bagley y Rabinowitsch se aplicaron para obtener tensiones de cizallamiento constantes en función de la velocidad de cizallamiento. Las tensiones obtenidas de los experimentos capilares se compararon con la magnitud del módulo complejo medido a partir de los ensayos de barrido de frecuencia dinámica. Los extruidos se recogieron a diferentes velocidades de cizallamiento y se tomó una imagen usando un microscopio óptico para identificar el comienzo y la evolución de las fracturas de fusión.

Ejemplo 1

15 Se prepararon cuatro POL-IPs del tipo que se describe aquí como se indica a continuación y se denominaron Muestras 1-4: Las Muestras 1-3 se prepararon usando el siguiente procedimiento de polimerización. Todos los ensayos de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de un galón con 1,8 L de isobutano. Ambas soluciones de metaloceno MTE-A y MTE-B se prepararon a aproximadamente 1 mg/mL en tolueno. Las estructuras de MTE-A y MTE-B utilizadas para la preparación de las muestras se muestran en la Figura 1. Alquil aluminio (triisobutilaluminio, Tiba), alúmina fluorada, MTE-A y MTE-B premezclados a la proporción dada se añadieron en ese orden a través de un orificio de carga mientras se ventilaba lentamente el vapor de isobutano. El orificio de carga se cerró y se añadió isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y calentaron a la temperatura de funcionamiento deseada de aproximadamente 92°C, y el etileno se introdujo después en el reactor con 1-hexeno e hidrógeno. Etileno e hidrógeno se alimentaron en demanda a la relación de peso especificada para mantener la presión objetivo del reactor a una presión de 390 psig durante 45 min. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante todo el experimento mediante un sistema de calentamiento-enfriamiento automático. Las condiciones de polimerización y la información del polímero para las Muestras 1-3 se resumen en la Tabla 1.

25 La Muestra 4 se preparó usando el siguiente procedimiento de polimerización. Todos los ensayos de polimerización se realizaron en un reactor de acero inoxidable de un galón con 1,8 L de isobutano. Ambas soluciones de metaloceno se prepararon a aproximadamente 1 mg/mL en tolueno. Alquil aluminio (triisobutilaluminio, Tiba), alúmina sulfatada, MTE-A y MTE-B premezclados a la proporción dada se añadieron en ese orden a través de un orificio de carga mientras se ventilaba lentamente el vapor de isobutano. El orificio de carga se cerró y se añadió isobutano. Los contenidos del reactor se agitaron y calentaron a la temperatura de funcionamiento deseada de aproximadamente 92°C, y el etileno se introdujo después en el reactor con 1-hexeno e hidrógeno. Etileno e hidrógeno se alimentaron en demanda a la relación de peso especificada para mantener la presión objetivo del reactor a una presión de 390 psig durante 40 min. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante todo el experimento mediante un sistema de calentamiento-enfriamiento automático. Las condiciones de polimerización y la información del polímero para las Muestras 1-3 se resumen en la Tabla 2. Se prepararon y combinaron dos lotes del polímero.

Tabla 1

Muestra No.	Metaloceno (I)	Metaloceno (II)	MTE-A/ MTE-B (mg/mg)	H ₂ /Etileno (ppm, p)	PE sólido (g)	HLMI	Densidad (g/cc)	Mn/ 1000	Mw/ 1000	Mz/ 1000
1	MTE-A	MTE-B	1,2mg/ 0,7mg	100	369	9,7	0,9507	31,9	245,0	1597,5
2	MTE-A	MTE-B	1,2mg/ 1,3mg	150	447	7,1	0,9497	14,1	322,1	1854,7
3	MTE-A	MTE-B	1,2mg/ 1,4mg	175	374	7,8	0,9517	17,5	291,5	1364,4
Condiciones de polimerización: 92C/390psi, 45min, 5g 1-hexeno, 300 mg alumina fluorada, 0,8 mmol Tiba										

40

Tabla 2

Muestra No.	Metaloceno (I)	Metaloceno (II)	MTE-A/ MTE-B (mg/mg)	H ₂ /Etileno (ppm, p)	PE sólido	HLMI	Densidad	Mn/ 1000	Mw/ 1000	Mz/ 1000
-------------	----------------	-----------------	----------------------	----------------------------------	-----------	------	----------	----------	----------	----------

ES 2 624 612 T3

4	MTE-A	MTE-B	1,2 mg / 1,1 mg	200	147	8,4	0,9482	22,0	294,1	1648,0
Condiciones de polimerización: 92C/390psi, 40min, 6g 1-hexeno, 200 mg alumina sulfatada, 0,8 mmol Tiba										

Los perfiles MWD de las Muestras 1-4 se representan en la Figura 2. También se muestra en la Figura 2 el perfil MWD para la Muestra comparativa A que es un polietileno de alta densidad MARLEX H525 que es una resina basada en cromo (resina basada en Cr) comercialmente disponible en Chevron Philips Chemical Company LP.

- 5 Se determinó la viscosidad de cizallamiento cero, tiempo de relajación y amplitud reológica de las muestras y estos datos se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra	Viscosidad de cizallamiento (Pa s)	Tiempo de relajación (s)	Amplitud reológica (CY-a)
1	5,56E+05	7,95E+00	0,3806
2	4,31E+13	5,83E+04	0,0341
3	1,66E+06	2,32E+01	0,2902
4	6,14E+06	6,42E+01	0,1866
A	9,14E+06	9,95E+01	0,1728

- 10 Las Muestras 1-4 mostraron unas distribuciones de amplitud reológica y unas viscosidades de cizallamiento cero altas lo que sugiere que la resistencia a la fusión y la procesabilidad de las muestras son similares a las de las resinas basadas en Cr. Además, la Figura 3 que es un gráfico de la viscosidad en función de la frecuencia demuestra que las Muestras 1-4 presentan curvas de viscosidad similares a las de las resinas basadas en Cr.

Ejemplo 2

- 15 Se investigó el comportamiento de la fractura de fusión de los POL-IPs. Específicamente el comportamiento de la fractura de fusión de las Muestras 1-4 se evaluó mediante reometría capilar y este dato se presenta en la Tabla 4. La Muestra 1B y la Muestra 2B fueron composiciones preparadas usando el polímero de las muestras 1 y 2 respectivamente y un auxiliar de procesamiento de polímero (PPA) que comprende un auxiliar de procesamiento de un fluoro-polímero o un fluoro-elastómero.

Tabla 4

Muestra No.	Transición suave a áspera		Transición deslizamiento-adhesión		
	Tensión (kPa)	Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	Tensión (kPa)	Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	Magnitud (psi)
1	36,5	2,12	201,7	357	217,2
1B	47,7	4,89	-	-	-
2	77,7	16,6	271,8	323	1.103,1
2B	-	-	349,1	1.450	423,7
3	38,3	1,86	202,9	295	409,1
4	< 30,2	< 1,21	242,5	350	735,9
A	35,7	1,89	193	353	84

- 20 Los resultados demuestran que la magnitud de oscilación deslizamiento-adhesión de las Muestras 1-4 (es decir, POL-IPs) es mayor que las de la resina basada en Cr (es decir, Muestra A) lo que indica que las Muestras 1-4 tienen buen potencial de fractura de fusión. Las Muestras 1-4 mostraron un comienzo de tensión de la transición suave a áspera relativamente bajo que es similar a la de la Muestra A y se puede atribuir a la presencia de las colas de HMW

ES 2 624 612 T3

en estas muestras. En general se espera que el comportamiento de la fractura de fusión de las Muestras 1-4 sea similar al de la resina basada en Cr.

Además las Muestras 1B y 2B que contienen un PPA presentaron un comportamiento de fractura de fusión que se caracterizó por un retraso o desaparición de la transición suave a áspera y una reducción o desaparición de la transición deslizamiento-adhesión.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero catalizado por metaloceno que comprende (i) un componente de peso molecular más alto y (ii) un componente de peso molecular más bajo donde el polímero tiene un índice de polidispersidad de desde 10 a 26; una viscosidad de cizallamiento de desde 5×10^5 Pa.s a 2×10^{14} Pa.s y una tensión crítica de la transición suave a áspera de desde 20 kPa a 85 kPa a una velocidad de cizallamiento de desde $1,5 \text{ s}^{-1}$ a 17 s^{-1} .
2. El polímero de la reivindicación 1 donde el componente de peso molecular más alto está presente en una cantidad de desde 3% en peso a 30% en peso, o donde el componente de peso molecular más bajo está presente en una cantidad de desde 70% en peso a 97% en peso.
- 10 3. El polímero de la reivindicación 1 que tiene un peso molecular medio en peso de desde 260 kg/mol a 350 kg/mol, o que tiene un peso molecular medio en número desde 12 kg/mol a 26 kg/mol.
4. El polímero de la reivindicación 1 que tiene un peso molecular medio-z de desde 500 kg/mol a 2.500 kg/mol.
- 15 5. El polímero de la reivindicación 1 que tiene un contenido de ramificación de cadena corta de desde 0,5 SCB/1000C a 3,5 SCB/1000C donde del 50% al 80% de las ramificaciones de cadena corta se localizan en el componente de peso molecular más alto, o que tiene un contenido de ramificación de cadena larga de desde 0,002 ramificaciones por 1.000 carbonos a 0,2 ramificaciones por 1.000 carbonos.
- 20 6. El polímero de la reivindicación 1 que tiene un índice en fusión de carga elevada de desde 5 a 12, o que tiene un parámetro CY-a de desde 0,03 a 0,4, que tiene un valor de tau eta de desde 7 s a $2,0 \times 10^5$ s, o que tiene una magnitud de fractura deslizamiento-adhesión de desde 200 psi a 1.200 psi.
7. El polímero de la reivindicación 1 que tiene un valor N₁₀₀ de desde 0,2 a 0,5.
8. El polímero de la reivindicación 1 que tiene una viscosidad a 100 rad/s de desde 2×10^3 Pa.s a $2,4 \times 10^3$ Pa.s.
9. Una composición que comprende el polímero de la reivindicación 1 y un auxiliar de procesamiento del polímero.
- 25 10. La composición de la reivindicación 9 en donde el auxiliar de procesamiento del polímero comprende fluoroelastómeros, polietilenglicol, ceras de bajo peso molecular, o combinaciones de los mismos.
11. Un artículo obtenido a partir del polímero de la reivindicación 1, o a partir de la composición de la reivindicación 9.
- 30 12. Un polímero catalizado por metaloceno de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el polímero comprende un polietileno catalizado por metaloceno dual que comprende (i) un componente de peso molecular más alto y (ii) un componente de peso molecular más bajo en donde el polímero tiene un índice de polidispersidad de desde 10 a 26; una viscosidad de cizallamiento de desde 5×10^5 Pa.s a 2×10^{14} Pa.s y una tensión crítica de la transición suave a áspera de desde 20 kPa a 85 kPa a una velocidad de cizallamiento de desde $1,5 \text{ s}^{-1}$ a 17 s^{-1} .
- 35 13. Una composición que comprende el polietileno catalizado por metaloceno dual de la reivindicación 12 y un fluoroelastómero.
14. Una tubería obtenida a partir de la composición de la reivindicación 13.
15. El polímero de la reivindicación 1 donde el polímero es un copolímero de etileno y 1-hexeno.

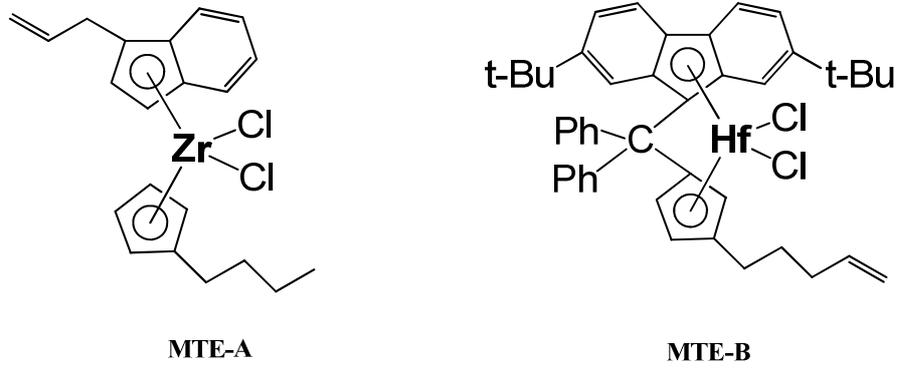


FIG. 1

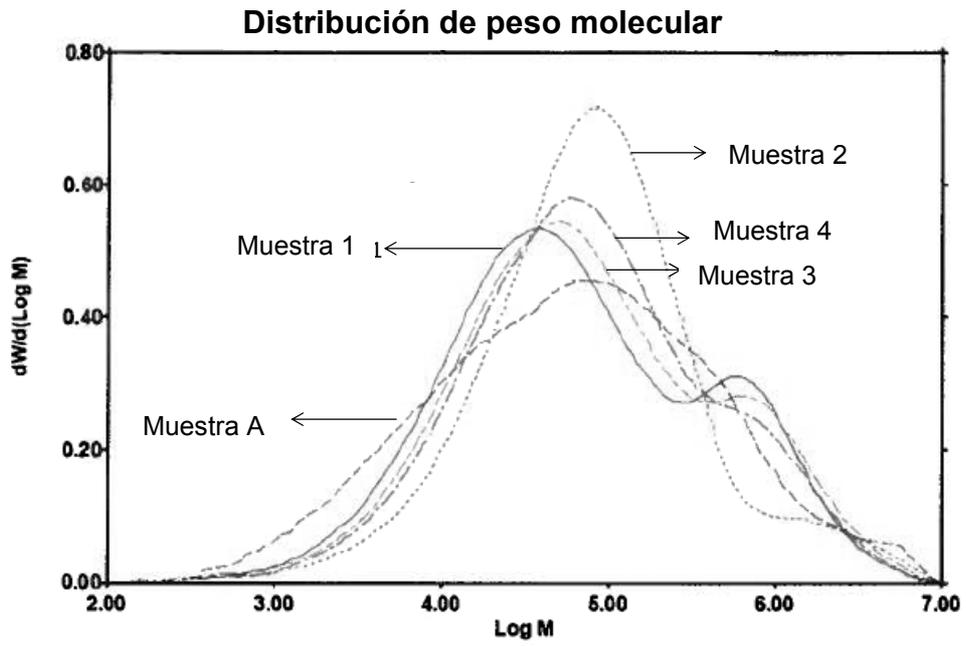


FIG. 2

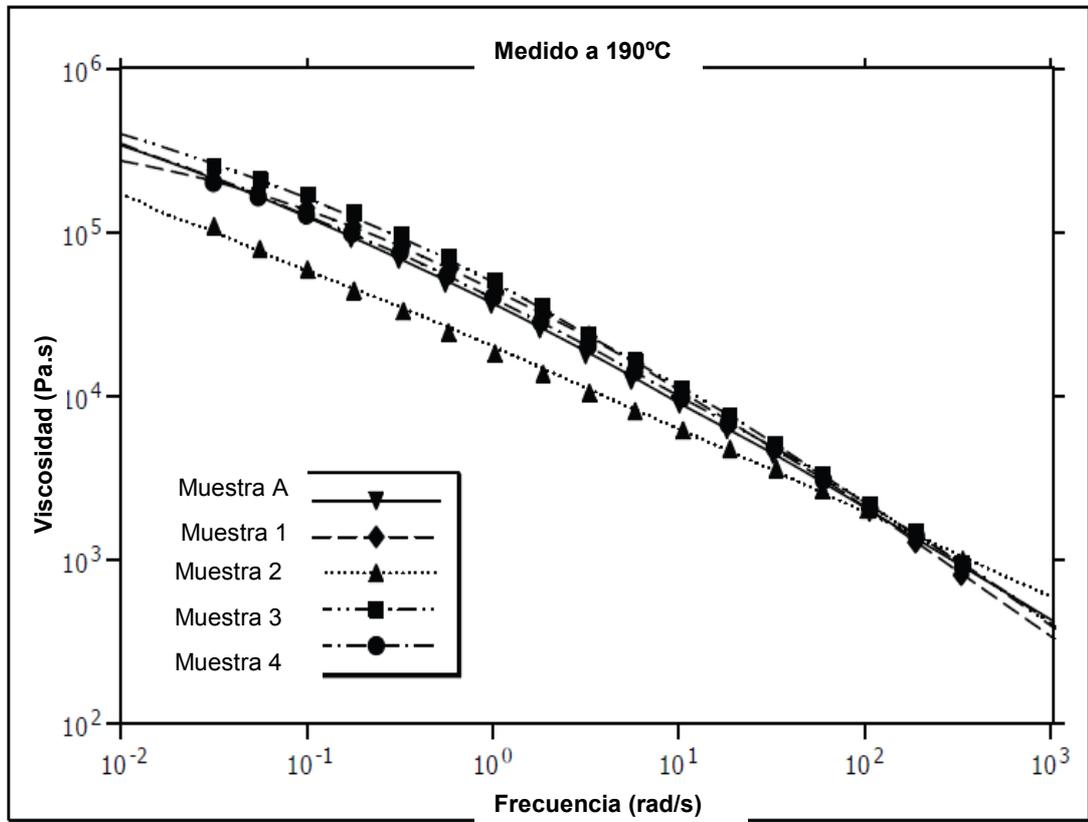


FIG. 3