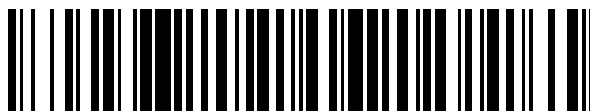


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 462**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2009** **PCT/US2009/049753**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2010** **WO10008964**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2009** **E 09790097 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017** **EP 2300529**

54 Título: **Composiciones de polietileno**

30 Prioridad:

16.07.2008 US 135036 P

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

09.08.2017

73 Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US

72 Inventor/es:

LIU, HAN-TAI y
MURE, CLIFF, R.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 629 462 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

Campo de la invención

- 5 Las realizaciones de la presente invención se refieren en general a composiciones que contienen polietileno, en particular composiciones de polietileno bimodal.

Antecedentes

Se han dirigido esfuerzos constantes para hacer composiciones de poliolefina para tubos, en particular composiciones de polietileno de alta densidad para tubos. Un objetivo es hacer la resina de forma económica y eficaz, a la vez que se proporcione un tubo con un equilibrio de propiedades conveniente.

- 10 Las patentes de EE.UU. 7.037.977, 6.090.893 y 7.193.017, y las publicaciones de solicitud de patente de EE.UU. n° US 2007/027611, US 2004/0157988, y US 2005/0234197 se refieren a resinas de polietileno para tubos. Es necesaria una composición de polietileno de alta resistencia que presente un equilibrio de propiedades conveniente incluidas en una clase de realizaciones de mayor resistencia en estado fundido.

Resumen

- 15 De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona una composición de polietileno bimodal de alta densidad que tiene una densidad de 0,940 g/cc o más, comprendiendo la composición un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular, en donde los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman en un solo reactor, en donde: la composición se califica como un material PE 100 de modo que de acuerdo con la norma ISO 1167 un tubo formado a partir de la composición, que se someta a
20 resistencia interna del tubo tiene una tensión extrapolada de 10 MPa o más cuando la curva de resistencia interna del tubo se extrapola a 50 o 100 años, de acuerdo con la norma ISO 9080:2003(E); y la composición tiene una resistencia en estado fundido de 18 cN o mayor; y

la relación del peso molecular medio ponderado del componente de alto peso molecular al peso molecular medio ponderado del componente de bajo peso molecular ($M_{wHMW}:M_{wLMW}$) es mayor de 15:1 y menor de 28:1.

- 25 En una realización, la resistencia en estado fundido es mayor de 20 cN. En otra realización, la resistencia en estado fundido es mayor que 22 cN.

En una realización, la viscosidad compleja a $0,01\text{ s}^{-1}$ es mayor de $3,5 \cdot 10^5$ Pa-s. En otra realización, la viscosidad compleja a $0,1\text{ s}^{-1}$ es mayor de $1,5 \cdot 10^5$ Pa-s.

En una realización, el PDI global es de 15 a 40.

- 30 En una realización, el componente de alto peso molecular está presente en una cantidad de 45 a 60% basado en el peso total de la composición.

En una realización, el peso molecular medio (M_w) del componente de polietileno de bajo peso molecular es de 5.000 a 35.000.

- 35 En una realización, el peso molecular medio (M_w) del componente de polietileno de alto peso molecular es de 400.000 a 700.000.

En una realización, el FI (I_{21}) de la composición es de 4 a 10 g/10 min.

En una realización, el componente de polietileno de alto peso molecular tiene una densidad de 0,945 o menor.

En una realización, el componente de polietileno de bajo peso molecular tiene una densidad de 0,940 o mayor.

- 40 En una realización, el componente de polietileno de alto peso molecular incluye un polietileno que incluye un comonómero que es buteno, hexeno, octeno, o mezclas de los mismos, en donde el comonómero está presente en la cantidad de más de 1,0% en peso del polietileno.

En una realización, el componente de polietileno de bajo peso molecular incluye un polietileno que incluye un comonómero que es buteno, hexeno, octeno, o mezclas de los mismos, en donde el comonómero está presente en la cantidad de menos de 3,0% en peso del polietileno

- 45 En una realización, la tensión extrapolada es 10.5 MPa o más cuando se extrapola a 50 o 100 años de acuerdo con la norma ISO 9080:2003(E).

En una realización, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman por polimerización en fase gaseosa.

En una realización, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman por polimerización en fase de suspensión.

En una realización, la composición se hace por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que incluye un catalizador basado en metaloceno.

- 5 En una realización, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que comprende bis(2-trimetilfenilamido)etil)amina-dibencil-circonio.

10 En una realización, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que comprende bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina-dibencil-circonio.

En una realización, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que comprende dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio.

- 15 En una realización, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que comprende dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio o (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)-dimetil-circonio.

20 En una realización, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que comprende bis(2-pentametilfenilamido)etil)-dibencil-circonio o bis(2-pentametilfenilamido)etil)-dimetil-circonio.

Cualquiera de los catalizadores descritos antes se puede combinar para formar un sistema catalítico bimodal o multimodal, como se describe con más detalle más adelante.

Breve descripción de los dibujos

- 25 La figura 1 es una gráfica que muestra la viscosidad dinámica de tres muestras de acuerdo con una clase de realizaciones de la invención y de cinco muestras comerciales.

La figura 2 es una gráfica que muestra la resistencia en estado fundido mediante Rheotens frente a la velocidad de estiramiento para dos muestras de acuerdo con una clase de realizaciones de la invención y de cuatro muestras comerciales.

- 30 La figura 3 es una gráfica que muestra una curva de distribución de pesos moleculares (MWD) tomada de un producto bimodal (muestra 1163-18-1) de acuerdo con una realización de la invención, usando la técnica SEC descrita en la presente memoria (método por GPC).

Descripción detallada

- 35 Antes de desvelar y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, debe entenderse que salvo que se indique otra cosa esta invención no está limitada a compuestos, componentes, composiciones, reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno o similares, específicos, ya que estos pueden variar, salvo que se especifique otra cosa. También debe entenderse que la terminología usada en la presente memoria tiene el propósito solo de describir realizaciones particulares y no se pretende que sea limitante.

- 40 También debe indicarse que, como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “una” y “el”, “la” incluyen referencias plurales salvo que se especifique otra cosa. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a “un grupo lábil” como en un resto “sustituido con un grupo lábil” incluye más de un grupo lábil, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más de dichos grupos. Igualmente, la referencia a “un átomo de halógeno” como en un resto “sustituido con un átomo de halógeno” incluye más de un átomo de halógeno, de modo que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a “un sustituyente” incluye uno o más sustituyentes, la referencia a “un ligando” incluye uno o más ligandos, y similares.

- 45 Por propósitos de conveniencia, se identifican diferentes procedimientos de ensayo específicos para determinar las propiedades tales como el peso molecular medio, tensión extrapolada, índice de polidispersidad, índice de fluidez (FI) y relación de flujo del fundido (MFR). Sin embargo, cuando un experto en la materia lea esta patente y desee determinar si una composición o polímero tiene una propiedad particular identificada en una reivindicación, entonces se puede seguir cualquier método o procedimiento de ensayo publicado o bien reconocido para determinar esa propiedad (aunque se prefiere el procedimiento identificado específicamente, y cualquier procedimiento especificado en una reivindicación es obligatorio, no simplemente preferido). Debe considerarse que cada reivindicación cubre los resultados de cualquiera de dichos procedimientos, incluso en la medida en que diferentes procedimientos pueden dar diferentes resultados o mediciones. Por lo tanto, un experto en la materia debe esperar variaciones

experimentales en las propiedades medidas que se reflejan en las reivindicaciones. Todos los valores numéricos se puede considerar que son “alrededor” o “aproximadamente” el valor expuesto, en vista de la naturaleza del ensayo en general.

- 5 La densidad es una propiedad física de una composición, se determina de acuerdo con la norma ASTM-D-1505, y se expresa como gramos por centímetro cúbico (o gramos por mililitro).

Excepto en la medida en que se especifique la densidad real, la expresión “alta densidad” significa cualquier densidad de 0,940 g/cc o superior, alternativamente 0,945 g/cc o superior, alternativamente 0,950 g/cc o superior, y todavía alternativamente 0,960 g/cc o superior, y un intervalo ilustrativo de una composición de alta densidad es de 0,945 g/cc a 0,967 g/cc.

- 10 El término “polietileno” significa un polímero hecho de al menos 50% de unidades derivadas de etileno, preferiblemente al menos 70% de unidades derivadas de etileno, más preferiblemente al menos 80% de unidades derivadas de etileno o 90% de unidades derivadas de etileno, o 95% de unidades derivadas de etileno, o incluso 100% de unidades derivadas de etileno. Por lo tanto, el polietileno puede ser un homopolímero o un copolímero, incluyendo un terpolímero, que tiene otras unidades monoméricas. Un polietileno descrito en la presente memoria puede, por ejemplo, incluir unidades derivadas de un comonomero que es preferiblemente una α -olefina, p. ej., propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, o mezclas de los mismos. Otras realizaciones pueden incluir dienos, etacrilato o metacrilato.

- 20 El término “composición” (p. ej., composición de polietileno) significa por sí mismo ampliamente cualquier material que incluye polietileno, y puede abarcar cualquier composición mezclada que incluye no solo el polietileno bimodal descrito en la presente memoria, sino también otros polímeros y opcionalmente aditivos, p. ej., negro de carbón, y preferiblemente incluye aditivos usados en la fabricación de resinas para tubos. Una composición puede ser una composición “mezcla” (mezclada), que incluye otros polímeros, p. ej., otros polietilenos o no polietilenos, o una composición “no mezclada”, que no incluye otros polímeros. En algunas realizaciones, la expresión “composición de polietileno” consiste en el polietileno bimodal solo, mientras que en otras realizaciones, la expresión “composición de polietileno” consiste esencialmente en polietileno bimodal, es decir, que carece de cantidades significativas de otros materiales, p. ej., menos de 5% en peso de otros polímeros. Sin embargo, una composición que incluye aditivos no poliméricos tales como negro de carbón, todavía se considera una composición que consiste esencialmente en un polietileno bimodal.

- 30 El término “bimodal”, cuando se usa en la presente memoria para describir un polímero o composición de polímero, p. ej., polietileno, significa “distribución de pesos moleculares bimodal”, cuya expresión se entiende que tiene la definición más amplia que le han dado los expertos en la materia pertinente, como se refleja en una o más publicaciones impresas o patentes expedidas. Se muestra al menos un ejemplo de un polietileno bimodal en la figura 3, en la que el eje horizontal se expresa como el log del peso molecular (log MW). Por ejemplo, una composición que incluye un componente polietileno con al menos un peso molecular mayor identificable y un componente de polietileno con al menos un peso molecular menor identificable, p. ej., dos picos (como se presenta en la figura 3), se considera que es un polietileno “bimodal”, como se usa el término en la presente memoria. Un material con más de dos picos de distribución molecular diferentes se considerará “bimodal” como se usa este término en la presente memoria, aunque el material se puede denominar también como una composición “multimodal”, p. ej., una composición trimodal o incluso tetramodal, etc. Como se indica más adelante, se pueden usar varios tipos diferentes de procedimientos, y configuraciones de reactores, para producir una composición de polietileno bimodal, incluyendo mezcla en estado fundido, reactores en serie (es decir, reactores configurados secuencialmente) y reactores únicos que usan sistemas catalíticos bimetalicos. Cualquier composición de polietileno considerada como una composición “multimodal” en la patente de EE.UU. n° 6.579.9222, se considera que está dentro del significado amplio del término “composición de polietileno bimodal” en la presente memoria, aunque existen diferencias importantes entre las composiciones bimodales reivindicadas en la presente memoria y composiciones bimodales descritas en esta patente. Así, por ejemplo, una realización de composición bimodal es una mezcla de reactor (también denominada a veces una mezcla química), es una que está formada (polimerizada) en un solo reactor, p. ej., usando un sistema catalítico bimodal (p. ej., un catalizador de sitio doble) mientras que al menos otra realización de una composición bimodal es una mezcla física, p. ej., una composición formada por la combinación o mezcla post-polimerización de dos composiciones de polietileno unimodales.

- 50 La expresión “sistema catalítico bimodal” incluye cualquier composición, mezcla o sistema que incluya al menos dos compuestos catalizadores diferentes, teniendo cada uno el mismo o diferente grupo de metal, pero en general diferentes ligandos o estructura de catalizador, incluyendo un “catalizador doble”. Alternativamente, cada compuesto de catalizador diferente del sistema catalítico bimodal reside, p. ej., en una sola partícula soporte, en cuyo caso se considera que un catalizador doble es un catalizador soportado. Sin embargo, la expresión catalizador bimetalico también incluye de forma amplia un sistema o mezcla en la que uno de los catalizadores reside en una colección de partículas soporte, y otro catalizador reside en otra colección de partículas soporte. Preferiblemente, en este último caso, los dos catalizadores soportados se introducen en un solo reactor, sea simultánea o secuencialmente, y se lleva a cabo la polimerización en presencia de dos colecciones de catalizadores soportados. Alternativamente, el sistema catalítico bimodal incluye una mezcla de catalizadores no soportados en forma de suspensión.

El término "FI" como se usa en la presente memoria significa I_{21} , que se mide de acuerdo con la norma ASTM- 1238, Condiciones E, a 190°C.

El término "MFR (I_{21}/I_2)" como se usa en la presente memoria significa la relación de I_{21} (denominada también FI) a I_2 , y tanto I_{21} como I_2 se miden de acuerdo con la norma ASTM- 1238, Condiciones E, a 190°C.

- 5 La expresión "alta resistencia" como se usa en la presente memoria, se refiere de forma amplia a una cualquiera o más de una colección de propiedades mecánicas, p. ej., propiedades relacionadas con la resistencia, p. ej., propiedades usadas para caracterizar resina usada para hacer tubos, en particular resina que se calificaría como resina PE-100 o preferiblemente resina PE-100+.

- 10 Las composiciones de polietileno de alta resistencia descritas en la presente memoria se califican como un material PE 100, usando cualquiera de las pruebas adoptadas por la industria para calificar una resina de esta forma. Preferiblemente, la composición de polietileno es una que, de acuerdo con la norma ISO 1167: 1996/Cor.1 : 1997(E) (Technical Corrigendum 1, publicado 1997-03-01), titulado " Tubos termoplásticos para la conducción de fluidos - Resistencia a la presión interna - Método de ensayo", un tubo formada a partir de la composición que se somete a resistencia interna del tubo a temperaturas seleccionadas, tiene una tensión extrapolada de 10 MPa o mayor cuando la curva de resistencia interna del tubo se extrapola a 50 o 100 años, de acuerdo con la norma ISO 9080:2003(E).

- 15 La expresión "componente de polietileno de alto peso molecular" como se usa en la presente memoria significa el componente de polietileno en la composición bimodal que tiene un peso molecular mayor que el peso molecular de al menos otro componente de polietileno en la misma composición. Preferiblemente, este componente de polietileno tiene un pico identificable, p. ej., como se muestra en la figura 3. Cuando la composición incluye más de dos componentes, p. ej., una composición trimodal, entonces el componente de peso molecular alto debe definirse como el componente con el peso molecular medio ponderado más alto. En algunas realizaciones, un componente de peso molecular alto es un componente que forma parte de la composición bimodal que tiene un peso molecular medio ponderado (M_w) de 400.000 a 700.000. En diferentes realizaciones específicas, el peso molecular medio del componente de polietileno de peso molecular alto puede estar en el intervalo desde uno bajo de 200.000, o 250.000, o 300.000, o 350.000, o 400.000, o 450.000, o 500.000, a uno alto de 1.000.000, o 900.000, o 800.000, o 700.000, o 600.000.

- 20 La expresión "componente de polietileno de bajo peso molecular" como se usa en la presente memoria, significa el componente de polietileno en la composición que tiene un peso molecular menor que el peso molecular de al menos otro componente de polietileno en la misma composición. Preferiblemente, este componente de polietileno tiene un pico identificable, p. ej., como se muestra en la figura 3. Cuando la composición incluye más de dos componentes, p. ej., una composición trimodal, entonces el componente de peso molecular bajo debe definirse como el componente con el peso molecular medio ponderado más bajo. En algunas realizaciones, un componente de peso molecular bajo es un componente que forma parte de la composición bimodal que tiene un peso molecular medio ponderado (M_w) de 15.000 a 35.000. En realizaciones específicas diferentes, el peso molecular medio del componente de bajo peso molecular puede estar en el intervalo desde uno bajo de 3.000, o 5.000, o 8.000, o 10.000, o 12.000, o 15.000, o 20.000, a uno alto de 100.000, o 50.000, o 40.000, o 35.000, o 30.000.

- 25 La expresión "peso molecular medio ponderado" es una expresión usada para describir un polietileno bimodal en la presente memoria, o para describir un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular. En cualquier caso, la expresión "peso molecular medio" se refiere de forma amplia a cualquier peso molecular medio ponderado (M_w) medido o calculado de acuerdo con cualquier método publicado, que incorpora procedimientos, equipo y condiciones de ASTM D 3536-91 (1991) y ASTM D 5296-92 (1992).

- 30 El peso molecular medio numérico, medio ponderado y media z "global" son expresiones que se refieren a valores de peso molecular para la composición entera, en oposición al de cualquier componente individual. Los valores de peso molecular globales a los que se hace referencia en las reivindicaciones abarcan cualquier valor determinado por cualquier método publicado, que incluye los mencionados en el párrafo anterior; sin embargo, un método preferido es usando una curva de SEC.

- 35 El peso molecular medio numérico, medio ponderado y media z (en particular el peso molecular medio ponderado) de un componente de polietileno particular citado en las reivindicaciones, p. ej., el componente de alto peso molecular y el componente de bajo peso molecular, también se puede determinar por cualquier método publicado, incluyendo los mencionados en párrafos anteriores; sin embargo, un método preferido es usando cualquier procedimiento de deconvolución publicado, p. ej., cualquier técnica para elucidar cada información molecular del componente individual del polímero en un polímero bimodal. Una técnica preferida es una que usa una deconvolución de Flory, que incluye, pero no se limita a los procedimientos de Flory expuestos en la patente de EE.UU. n° 6.534.604. Cualquier programa que incorpore los principios contenidos en la siguiente referencia, es útil: P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York 1953. Cualquier programa de ordenador capaz de ajustar una distribución de pesos moleculares experimental con las distribuciones estadísticas log-normal o Flory múltiple, es útil. La distribución de Flory se puede expresar como sigue:

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

En esta ecuación, Y es la fracción en peso de polímero que corresponde a la especie molecular M, Mn es el peso molecular medio numérico de la distribución, y A_o es la fracción en peso del sitio que genera la distribución. Se puede mostrar que Y es proporcional a la distribución de pesos moleculares diferencial (DMWD) que es el cambio en concentración con el cambio en el log-peso molecular. El cromatograma de SEC representa la DMWD. Se prefiere cualquier programa de ordenador que minimice el cuadrado de la diferencia entre las distribuciones experimental y calculada, variando A_o y Mn para cada distribución de Flory. Es particularmente preferido cualquier programa que maneje hasta 8 distribuciones de Flory. Se puede usar un programa disponible en el mercado, llamado Excel Solver, ofrecido por Frontline Systems, Inc. (Incline Village, NV 89450, EE.UU.) para realizar la minimización. Usando este programa, se pueden poner restricciones especiales en las distribuciones de Flory individuales que permiten ajustar cromatogramas de mezclas experimentales y distribuciones bimodales.

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

El término "fracción" se define en la presente memoria como el % en peso de un componente de alto peso molecular en una composición bimodal. Por lo tanto, describe la cantidad relativa del componente de peso molecular alto frente al componente de bajo peso molecular en una composición de polietileno bimodal, que incluye cualquiera de las composiciones de polímero descritas en la presente memoria. El % en peso de cada componente también se puede representar por el área de la curva de distribución de pesos moleculares que se ve después de deconvolución de la curva de distribución de peso moleculares global.

El término "disperso" como se usa en la presente memoria significa la relación de peso molecular medio ponderado del componente de polietileno de alto peso molecular, a veces denominado Mw_{HMW}, respecto al peso molecular medio ponderado del componente de polietileno de bajo peso molecular, a veces denominado Mw_{LMW}. La "dispersión" se puede, por lo tanto, expresar también como la relación Mw_{HMW}:Mw_{LMW}. El peso molecular medio ponderado se puede obtener por deconvolución de una curva de SEC global, es decir, una curva de SEC de una composición entera.

Como se usa en la presente memoria, el término "PDI" significa índice de polidispersidad, y significa lo mismo que "MWD" (distribución de pesos moleculares), cuyo término se entiende que tiene la definición más amplia que le han dado expertos en la materia pertinente a este término, como se refleja en una o más publicaciones impresas o patentes expedidas. El PDI (MWD) es la relación de peso molecular medio ponderado (Mw) respecto al peso molecular medio numérico (Mn), es decir, Mw/Mn.

Como se indica más adelante, algunas propiedades o características de las composiciones, polímeros, tubos o sistemas catalíticos se expresan en términos de límites inferiores (p. ej., X o mayor) o límites superiores (p. ej., Y o menor). Se entiende que cualquiera de los límites inferiores se puede combinar con cualquiera de los límites superiores, para así proporcionar una variedad de intervalos alternativos.

Para cualquier tubo producido a partir de cualquiera de las composiciones de polietileno bimodales de alta resistencia descritas en la presente memoria, cuando se somete a prueba de resistencia hidrostática completa usando la norma ISO 1167, la tensión extrapolada puede ser 10 MPa o mayor cuando se extrapola a 50 o 100 años de acuerdo con la norma ISO 9080:2003(E). Ventajosamente, se proporciona una variedad de valores de tensión extrapolada alternativos. Por ejemplo, cuando se extrapola a 50 o 100 años de acuerdo con la norma ISO 9080:2003(E), la tensión extrapolada puede ser 10,1 MPa o mayor, o 10,2 MPa o mayor, o 10,3 MPa o mayor, o 10,4 MPa o mayor, o 10,5 MPa o mayor, o 10,6 MPa o mayor, o 10,7 MPa o mayor, o 10,8 MPa o mayor, p. ej. hasta 15,0 MPa, o cualquier combinación de los límites superiores e inferiores anteriores.

En cualquiera de las composiciones descritas antes o en otra parte en la presente memoria, la resistencia en estado fundido puede ser mayor que 19 cN, mayor que 20 cN, mayor que 21 cN, mayor que 22 cN, mayor que 23 cN, mayor que 24 cN, mayor que 25 cN, de 18 cN a 30 cN, o de 20 cN a 30 cN, o de 22 cN a 30 cN.

En cualquiera de las composiciones descritas antes o en otra parte en la presente memoria, el componente de

polietileno de alto peso molecular puede tener un límite inferior de densidad de 0,920 g/ml o más, o 0,925 g/ml o más, o 0,930 g/ml o más, con un límite superior de densidad de 0,945 g/ml o menos, o 0,940 g/ml o menos, o 0,935 g/ml o menos.

- 5 En cualquiera de las composiciones descritas antes o en otra parte en la presente memoria, el componente de polietileno de bajo peso molecular puede tener un límite inferior de densidad de 0,940 g/ml o más, o 0,945 g/ml o más, o 0,950 g/ml o más, con un límite superior de densidad de 0,965 g/ml o menos, o 0,960 g/ml o menos, o 0,955 g/ml o menos.

- 10 En cualquiera de las composiciones descritas antes o en otra parte en la presente memoria, el peso molecular medio ponderado (M_w) del componente de polietileno de bajo peso molecular puede ser, por ejemplo, de 15.000 a 35.000, o cualquiera de los intervalos que se extienden entre los límites inferior y superior descritos en otra parte en la presente memoria.

- 15 En cualquiera de las composiciones descritas antes o en otra parte en la presente memoria, el peso molecular medio ponderado (M_w) del componente de polietileno de alto peso molecular puede ser, por ejemplo, de 400.000 a 700.000, o cualquiera de los intervalos que se extienden entre los límites inferior y superior descritos en otra parte en la presente memoria.

En cualquiera de las composiciones descritas antes o en otra parte en la presente memoria, el componente de polietileno de alto peso molecular puede incluir un polietileno que incluye un comonomero que es buteno, hexeno, octeno y mezclas de los mismos, en donde el comonomero está presente en una cantidad de 1,0% en peso, o preferiblemente más de 2,0% en peso, o más preferiblemente, más de 3,0% en peso de polietileno.

- 20 En cualquiera de las composiciones descritas antes o en otra parte en la presente memoria, el componente de polietileno de bajo peso molecular puede incluir un polietileno que incluye un comonomero que es buteno, hexeno, octeno y mezclas de los mismos, en donde el comonomero está presente en una cantidad de 3,0% en peso, o preferiblemente menos de 2,0% en peso, o más preferiblemente, menos de 1,0% en peso de polietileno.

- 25 En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, el % en peso del componente de polietileno de alto peso molecular, puede ocupar 45% en peso o más de la composición, también denominada la "fracción" como se ha descrito antes. En realizaciones alternativas, el componente de polietileno de alto peso molecular puede ocupar 46% en peso o más, 47% en peso o más, 48% en peso o más, 49% en peso o más, o 50% en peso o más de la composición. A la inversa, en cualquiera de las composiciones de alta resistencia mencionadas en lo que antecede, el componente de polietileno de alto peso molecular puede ocupar 60% en peso o menos de la composición, o 59% en peso o menos, 58% en peso o menos, 57% en peso o menos, 56% en peso o menos, 55% en peso o menos, 54% en peso o menos, 53% en peso o menos, o 52% en peso o menos, o cualquier combinación de los límites inferiores y superiores anteriores. En algunas realizaciones, la fracción es de 45% en peso a 60% en peso, de 48% en peso a 56% en peso, de 50% en peso a 52% en peso, o 51% en peso.

- 35 En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, la dispersión, la relación $M_{wHMW}:M_{wLMW}$ como se ha definido previamente, es 15 o más, o puede ser 17 o más, 19 o más, 21 o más, y es 28 o menos, o puede ser 25 o menos, o cualquier combinación de los límites superiores e inferiores anteriores, o de 15 a 28, de 17 a 28, de 19 a 28, de 21 a 23, o 22.

- 40 En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, el FI (I_1) de la composición puede estar en el intervalo de 4 a 10 g/10 min. En realizaciones alternativas, el FI se puede expresar como que tiene uno cualquiera de una serie de intervalos, p. ej., con un límite inferior de 4 g/10 min o superior, o 5 g/10 min o superior, o 6 g/10 min o superior, o 7 g/10 min o superior, u 8 g/10 min o superior, o 9 g/10 min o superior; junto con un límite superior de 10 g/10 min o inferior, o 9 g/10 min o inferior, u 8 g/10 min o inferior, o 7 g/10 min o inferior, o 6 g/10 min o inferior, o 5 g/10 min o inferior, o cualquier combinación de los límites superiores e inferiores anteriores. En una realización, el FI es de 4 a 10 g/10 min.

- 45 En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, la MFR (I_{21}/I_2) puede estar en el intervalo de 100 a 250. En realizaciones alternativas, la MFR se puede expresar como que tiene uno cualquiera de una serie de intervalos, p. ej., con un límite inferior de 50, o 60, o 70, u 80, o 90, o 100, o 110, o 120, o 130, o 140, o 150; junto con un límite superior de 150, o 180, o 200, o 220, o 250, o 270, o 300, o 320, o 350, o cualquier combinación de los límites superiores e inferiores anteriores.

- 50 En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, el PDI de la composición global se puede expresar como que tiene uno cualquiera de una serie de intervalos, p. ej., con un límite inferior de 10 o 15; junto con un límite superior de 45 o menos, o 40 o menos, o 35 o menos, o 30 o menos, o 25 o menos, o cualquier combinación de los límites superiores e inferiores anteriores. En algunas realizaciones, el PDI puede ser de 15 a 40, o de 17 a 31, o de 19 a 22, o 20.

- 55 En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, el PDI del componente de alto peso molecular puede ser mayor que 3,5. En realizaciones alternativas, el PDI del componente de alto peso molecular se puede expresar como que tiene una serie de intervalos, p. ej., con un límite inferior de 3,0 o más, o 3,5

o más, o 4,0 o más, o 4,5 o más, o 5,0 o más, o 5,5 o más o 6,0 o más, junto con un límite superior de 6,0 o menos, o cualquier combinación de los límites superiores e inferiores anteriores.

En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, el PDI del componente de bajo peso molecular puede ser 2,5 o más. En realizaciones alternativas, el PDI del componente de bajo peso molecular se puede expresar como que tiene una serie de intervalos, p. ej., con un límite inferior de 2,0 o más, o 2,5 o más, o 3,0 o más, o 3,5 o más, o; junto con un límite superior de 5,0 o menos, o 4,5 o menos, o 4,0 o menos, o 3,5 o menos, o cualquier combinación de los límites superiores e inferiores anteriores.

En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, el peso molecular medio de la composición global puede ser 200.000 o más. En realizaciones alternativas, el peso molecular medio de la composición global se puede expresar como que tiene uno cualquiera de una serie de intervalos, p. ej., con un límite inferior de 50.000 o más, o 100.000 o más, o 150.000 o más, o 200.000 o más, o 250.000 o más, o 300.000 o más, o 350.000 o más, o 400.000 o más, o 450.000 o más; junto con un límite superior de 1.000.000 o menos, o 900.000 o menos, o 850.000 o menos, o 800.000 o menos, o 750.000 o menos, o 700.000 o menos, o 650.000 o menos, o 600.000 o menos, o 550.000 o menos, o 500.000 o menos, o 450.000 o menos, o 400.000 o menos o cualquier combinación de los límites superiores e inferiores anteriores.

En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, el peso molecular medio (Mw) del componente de bajo peso molecular es preferiblemente 15.000 o más; o 18.000 o más; o 22.000 o más; y es preferiblemente 35.000 o menos; o 32.000 o menos; o 28.000 o menos, o intervalos representados por cualquier combinación de los límites superior e inferior anteriores. En algunas realizaciones, el Mw del componente de bajo peso molecular puede ser de 15.000 a 35.000, o 25.000.

Los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman en un solo reactor. Los ejemplos de dichos reactores se describen en otra parte en la presente memoria con mayor detalle.

En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se pueden formar en una polimerización en fase gaseosa. Se describen detalles de polimerizaciones en fase gaseosa útiles en otra parte en la presente memoria.

Una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria se pueden hacer por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que incluye un catalizador basado en metaloceno.

En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se pueden formar por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que incluye bis(2-(trimetilfenilamido)etil)amina-dibencil-circonio.

En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se pueden formar por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que incluye bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina-dibencil-circonio.

En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se pueden formar por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que incluye dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio

En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se pueden formar por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que incluye dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio o (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)-dimetil-circonio.

En una o más de las composiciones de alta resistencia descritas en la presente memoria, los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se pueden formar por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que incluye dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio o bis(n-butilciclopentadienil)-dimetil-circonio.

Composiciones de polietileno bimodales

Como se ha indicado antes, la composición de polietileno bimodal de alta resistencia preferiblemente tiene una densidad de 0,940 g/cc o más, e incluye (y en algunas realizaciones consiste o consiste esencialmente en) un componente de polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular medio ponderado mayor ($M_{w,HMW}$) y un componente de polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular medio ponderado menor ($M_{w,LMW}$), en donde: la composición se califica como material PE 100, tal que de acuerdo con la norma ISO 1167 un tubo formada a partir de la composición, que se somete a resistencia interna del tubo, tiene una tensión extrapolada de 10 MPa o más cuando la curva de resistencia interna del tubo se extrapola a 50 o 100 años de acuerdo con la norma ISO 9080:2003(E); y la resistencia en estado fundido es mayor que 18 cN. Como se indica en la descripción de las realizaciones específicas; igualmente, la tensión extrapolada puede ser mayor, y es preferiblemente 10,5 MPa

o mayor, o incluso 10,7 MPa o mayor.

En al menos una realización particular, una composición incluye una composición de polietileno bimodal preparada usando cualquiera de los sistemas catalíticos descritos antes, pero no limitado a los ilustrados en la presente memoria.

- 5 Como se ha indicado antes, las composiciones de polietileno bimodales preferiblemente tienen un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular. Preferiblemente, el componente de alto peso molecular tiene una densidad menor que la densidad del componente de bajo peso molecular. También, preferiblemente el componente de alto peso molecular tiene un contenido de comonomero mayor que el contenido de comonomero que el componente de bajo peso molecular. El contenido de comonomero se puede expresar como
- 10 el número de ramificaciones de comonomero por 1000 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el número de ramificaciones de comonomero por 1000 átomos de carbono para el componente de bajo peso molecular es entre 0 y 2, preferiblemente 1 o menos. En algunas realizaciones, el número de ramificaciones de comonomero por 1000 átomos de carbono para el componente de alto peso molecular es de 2 a 5, preferiblemente más de 2, o más preferiblemente, más de 3.

15 Procedimientos de polimerización

El procedimiento de polimerización usado para formar cualquiera de los polímeros descritos en la presente memoria, se puede llevar a cabo usando cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, alta presión, disolución, suspensión y fase gaseosa. Algunos polietilenos se pueden hacer usando un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, p. ej., usando un reactor de lecho fluidizado. Este tipo de reactor y los medios para operar el reactor son bien conocidos y se describen completamente, por ejemplo, en los documentos US 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; EP-A-0802202 y patente belga nº 839.380. Estas patentes describen procedimientos de polimerización en fase gaseosa en donde el medio de polimerización se agita mecánicamente o se fluidiza por el flujo continuo del monómero gaseoso y diluyente.

Se puede llevar a cabo un procedimiento de polimerización como un procedimiento en fase gaseosa continua tal como un procedimiento en lecho fluido. Un reactor en lecho fluido puede comprender una zona de reacción y una llamada zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción puede comprender un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad minoritaria de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente, para eliminar el calor de la polimerización a lo largo de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación del calor del gas en circulación cuando es readmitido en la zona de reacción. Una velocidad adecuada del flujo de gas se puede determinar fácilmente por experimentación simple. La reposición del monómero gaseoso a la corriente de gas en circulación es a una velocidad igual a la velocidad a la que el producto de polímero en partículas, y el monómero asociado con el mismo, es retirado del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción se pasa a la zona de reducción de la velocidad donde son separadas las partículas arrastradas. Las partículas más finas y polvo arrastrados se pueden eliminar opcionalmente en un ciclón y/o filtro fino. El gas se pasa por un intercambiador de calor en donde se elimina el calor de polimerización, se comprime en un compresor y se devuelve a la zona de reacción.

La temperatura del reactor del procedimiento en lecho fluido de la presente memoria, preferiblemente está en el intervalo de 30°C o 40°C o 50°C to 90°C o 100°C o 110°C o 120°C. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura mayor que es posible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto de polímero dentro del reactor. Independientemente del procedimiento usado para hacer las poliolefinas de la invención, la temperatura de polimerización, o la temperatura de reacción, debería estar por debajo de la temperatura de fusión o "sinterización" del polímero que se va a formar. Por lo tanto, el límite superior de temperatura en una reacción es la temperatura de fusión de la poliolefina producida en el reactor.

También se puede usar un procedimiento de polimerización en suspensión. Un procedimiento de polimerización en suspensión en general usa presiones en el intervalo de 0,1 a 5,1 MPa (1 a 50 atmósferas) e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0°C a 120°C, y más en particular de 30°C a 100°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero en partículas sólidas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden etileno y comonomeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye diluyente se separa del reactor de forma intermitente o continua, donde se separan los componentes volátiles del polímero y se reciclan al reactor, opcionalmente después de una destilación. El diluyente líquido usado en el medio de polimerización típicamente es un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, un alcano ramificado en una realización. El medio usado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se usa un medio de propano, el procedimiento se debe realizar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se usa un medio de hexano, isopentano o isobutano.

También es útil la forma de polimerización en partículas, un procedimiento donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entre en la disolución. Otros procedimientos de suspensión incluyen

los que usan un reactor de bucle. Los ejemplos no limitantes de procedimientos en suspensión incluyen procedimientos en tanque agitado o de bucle continuo. También se describen otros ejemplos de procedimientos en suspensión en el documento US 4.613.484 y 2 *Metallocene-Based Polyolefins* 322-332 (2000).

Estos procedimientos se pueden usar para la producción de homopolímeros de olefinas, en particular de etileno, y/o copolímeros, terpolímeros y similares, de olefinas, en particular de etileno, y al menos una o más de otras olefinas. Preferiblemente, las olefinas son α -olefinas. Las olefinas, por ejemplo, pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono en una realización; y en otra realización, etileno y un comonómero que comprende de 3 a 12 átomos de carbono en otra realización; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 10 átomos de carbono en otra realización más; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 8 átomos de carbono en otra realización más. Son particularmente preferidos los polietilenos. Dichos polietilenos son preferiblemente homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno y al menos una α -olefina, en donde el contenido de etileno es al menos aproximadamente 50% en peso de los monómeros totales implicados. Las olefinas de ejemplo que se pueden usar en la presente memoria son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. También se pueden usar en la presente memoria polienos tales como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitoclopentadieno, 4-vinilciclohex-1-eno, 1,5-ciclooctadieno, 5-viniliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, y olefinas formadas in situ en el medio de polimerización. Cuando las olefinas se forman in situ en el medio de polimerización, puede ocurrir la formación de poliolefinas que contienen ramificaciones de cadena larga.

En la producción de polietileno o polipropileno, pueden estar presentes comonómeros en el reactor de polimerización. Cuando está presente, el comonómero puede estar presente en cualquier nivel con el monómero etileno o propileno que logre el porcentaje en peso de incorporación deseado del comonómero en la resina terminada. En una realización de la producción de polietileno, el comonómero está presente con el etileno en una relación molar en el intervalo de 0,0001 (comonómero: etileno) a 50, y de 0,0001 a 5 en otra realización, y de 0,0005 a 1,0 en otra realización más, y de 0,001 a 0,5 en otra realización más. Expresado en términos absolutos, al hacer el polietileno, la cantidad de etileno presente en el reactor de polimerización puede estar en el intervalo de hasta 101 MPa (1000 atm) de presión en una realización, y hasta 51 MPa (500 atm) de presión en otra realización, y hasta 20 MPa (200 atm) de presión en otra realización más, y hasta 10 MPa (100 atm) en otra realización más, y hasta 5 MPa (50 atm) en otra realización más.

A menudo se usa hidrógeno gaseoso en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, como se describe en *Polypropylene Handbook* 76-78 (Hanser Publishers, 1996). Usando determinados sistemas catalíticos, aumentando las concentraciones (presiones parciales) de hidrógeno, se puede aumentar el la relación de flujo del fundido (MFR) (también denominado en la presente memoria índice de fluidez (MI)) de la poliolefina generada. Por lo tanto se puede influir en el MFR o MI por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una relación molar con respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexeno, propeno, penteno, octeno y mezclas de los mismos. La cantidad de hidrógeno usada en el procedimiento de polimerización de la presente invención es una cantidad necesaria para conseguir el MFR o MI deseado de la resina de poliolefina final. En una realización, la relación molar de hidrógeno respecto al monómero total (H_2 :monómero) está en un intervalo de más de 0,0001 en una realización, y de más de 0,0005 en otra realización, y de más de 0,001 en otra realización más, y menos de 10 en otra realización más, y menos de 5 en otra realización más, y menos de 3 en otra realización más, y menos de 0,10 en otra realización más, en donde un intervalo conveniente puede comprender cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descritos en la presente memoria. Expresado de otra forma, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede estar en el intervalo de hasta 5000 ppm, y hasta 4000 ppm en otra realización, y hasta 3000 ppm en otra realización más y entre 50 ppm y 5000 ppm en otra realización más, y entre 500 ppm y 2000 ppm en otra realización.

La presión del reactor en un procedimiento en fase gaseosa puede variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig), y en el intervalo de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig) en otra realización, y en el intervalo de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig) en otra realización más.

El reactor de fase gaseosa que usa el sistema catalítico descrito en la presente memoria, es capaz de producir 227 Kg/h de polímero (500 lb/h) a 90.900 Kg/h (200.000 lb/h), y más de 455 Kg/h (1000 lb/h) en otra realización, y más de 4540 Kg/h (10.000 lb/h) en otra realización más, y más de 11.300 Kg/h (25.000 lb/h) en otra realización más, y más de 15.900 Kg/h (35.000 lb/h) en otra realización más, y más de 22.700 Kg/h (50.000 lb/h) en otra realización más, y de 29.000 Kg/h (65.000 lb/h) a 45.500 Kg/h (100.000 lb/h) en otra realización más.

Un procedimiento en suspensión o fase gaseosa se puede llevar a cabo en presencia de un sistema de catalizador de tipo metalloceno y en ausencia de, o esencialmente exento de, cualquier depurador, tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio, dibutildicinc y similares. Por "esencialmente exento" se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor o cualquiera de los componentes del reactor, y si están presentes, están presentes en menos de 1 ppm en el reactor.

Uno o todos los catalizadores se pueden combinar con hasta 10% en peso de un compuesto de metal-ácido graso, tal como, por ejemplo, un estearato de aluminio, basado en el peso del sistema catalítico (o sus componentes), tal

como se describe en los documentos US 6.300.436 y 5.283.278. Otros metales adecuados incluyen otros metales del grupo 2 y grupo 5-13. En una realización alternativa, se alimenta una disolución del compuesto de metal-acido graso al reactor. En otra realización, se mezcla el compuesto de metal-acido graso con el catalizador y se alimentan al reactor por separado. Estos agentes se pueden mezclar con el catalizador o se pueden alimentar al reactor en una disolución o una suspensión con o sin el sistema catalítico o sus componentes.

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

Ejemplos

Debe entenderse que aunque la invención se ha descrito junto con realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para el experto en la técnica a la que pertenece la invención.

Por lo tanto, los siguientes ejemplos se exponen para proporcionar a los expertos en la materia una divulgación y descripción de cómo hacer y usar los compuestos de la invención, y no se pretende que limiten el alcance de lo que los autores de la invención consideran su invención.

Los siguientes ejemplos describen algunas propiedades y otras características de composiciones de polietileno bimodales que lo califican como un material PE 100 y tienen, entre otras cosas, una resistencia en estado fundido sorprendentemente alta.

Tabla 1. Propiedades de una composición de acuerdo con una realización de la presente invención y de cuatro composiciones comerciales.

ID nº	Resina	Procedimiento	I ₂₁	I ₅	I ₂	I ₂₁ /I ₂	I ₂₁ /I ₅	densidad	$\eta^*_{0,01}$	$\eta^*_{0,1}$	$\eta^*_{0,01}/\eta^*_{0,1}$
UCUT-1148-67-193	Qenos HDF-193 TM	Hostalen TM	8,8	0,32	0,07	133	27,0	0,9477	2,24E+05	1,05E+05	2,13
1163-4-XS10	Atofina XS10H TM	bucle de suspensión doble	7,6	0,31	0,07	105	24,6	-	2,01E+05	1,11E+05	1,81
1163-4-349	Borealis HE3490 TM	suspensión en fase gaseosa	9,0	0,38	0,09	100	23,9	-	1,15E+05	6,97E+04	1,65
1163-4-349LS	Borealis HE3490 LS TM	suspensión en fase gaseosa	8,9	0,28	0,06	159	31,3	-	2,35E+05	1,14E+05	2,06
1163-4-CRP100	CRP 100 TM Pipe	Hostalen TM	5,7	0,24	0,06	88	23,2	-	1,91E+05	1,03E+05	1,85
1163-18-1	PRODIGY TM BMC-200 (invención)	Unipol TM	5,943	0,15	0,03	196,6	40,5	0,9494	4,41E+05	2,14E+05	2,06

En relación con las tablas 1 y 2, Qenos HDF-193TM está disponible en Qenos Pty Ltd., Altona, Victoria, Australia. Atofina XS10HTM está disponible en Arkema Canada, Oakville, Ontario, Canadá. Borealis HE3490TM y Borealis HE3490 LSTM están disponibles en Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia ("LS" se refiere a "Low Sag"). CRP 100 PipeTM está disponible en LyondellBasell Industries, Rotterdam, Países Bajos.

Tabla 2. Propiedades de una composición de acuerdo con una realización de la presente invención y de cuatro composiciones comerciales

ID nº	Resina	Mw LMW	Mw HMW	fracción, %	dispersión	Mn	Mw	Mw/Mn
UCUT-1148-67-193	Qenos HDF-193™	38.656	643.821	42,6	16,7	17.342	301.313	17,4
1163-4- XS10	Atofina XS10H™	25.947	417.118	63,5	16, 1	21.437	281.315	13,1
1163-4-349	Borealis HE3490™	21.693	378.286	63,1	17,4	16.640	252.014	15,1
1163-4-349LS	Borealis HE3490 LS™	25.804	506.181	57,6	19,6	18.584	313.353	16,9
1163-4-CRP100	CRP 100™ Pipe	22.497	449.248	67,2	20,0	21.861	320.914	14,7
1163-18-1	PRODIGY™ BMC-200 (invención)	24.357	549.914	52,5	22,6	13.341	312.290	23,4

La figura 1 es una gráfica que muestra la viscosidad dinámica de tres muestras de acuerdo con realizaciones de la presente invención (todas designadas como 1163-18-1 puesto que estaban presentes las mismas condiciones, tomándose las muestras en diferentes tiempos) y de cinco muestras comerciales. La viscosidad dinámica se midió usando un reómetro dinámico de tensión Rheometrics (Piscataway, NJ, EE.UU.) modelo SR-200 a 190°C y en un intervalo de velocidad de cizalladura de 0,01 a 100 s⁻¹.

La figura 2 es una gráfica que muestra la resistencia en estado fundido mediante Rheotens frente a la velocidad de estiramiento para dos muestras de acuerdo con realizaciones de la presente invención y de cuatro muestras comerciales. La resistencia en estado fundido se midió usando un Gottfert (Rock Hill SC, EE.UU.) Rheo-Tester 2000 en las siguientes condiciones: Instrumento: Gottfert Rheo-Tester 2000; temperatura de ensayo: 190°C; longitud/diámetro de la hilera: 20 mm/2 mm; diámetro del barril: 15 mm; velocidad de inicio: 9,5 mm/s; aceleración: 2,4 mm/s²; longitud de cadena entre hilera y cilindros: 130 mm; y hueco entre los cilindros: 0,5 mm.

Ejemplo 1

Se produjeron productos de resina de polietileno bimodal, en lo sucesivo denominados el “producto bimodal”, usando polimerización en fase gaseosa en un sistema de un solo reactor con un sistema de catalizador secado por atomización, que incluía bis(2-pentametilfenilamido)etil-dibencil-circonio junto con dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio en una relación molar 3,0:1. Dichos sistemas catalíticos están disponibles en el mercado en Univation Technologies, LLC (Houston, TX) y se venden como Catalizadores bimodales PRODIGY™. También se alimentó al reactor MMAO, un metilalumoxano modificado. Se usó un “modo seco”, que significa que el material se introdujo en forma de polvo seco (gránulos). Las muestras de productos bimodales resultantes tenían un FI de 5-7; una densidad en el intervalo de 0,947 a 0,950; y MFR de aproximadamente 170-200. Las condiciones del reactor representativas para el producto se resumen en la tabla 3. Peso del lecho = 15.422 kg (34.000 lb); densidad aparente del lecho fluidizado = 0,21-0,30 g/cm³ (13-19 lb/ft³); SGV = 61 a 66,5 cm/s (2 a 2,15 ft/s); Punto de rocío = 55 a 60°C; IC₅ = 10 a 12%.

Tabla 3. Condiciones de reacción

ID nº	Resina	Presión parcial C ₂ kg/cm ² (psi)	T _{rx} °C	H ₂ /C ₂	C ₆ /C ₂
1163-18-1	PRODIGY™ BMC-200	15,5 (220)	105	0,0021	0,0041
1148-93-3B	PRODIGY™ BMC-200	15,5 (220)	105	0,0020	0,0060
1163-34-1	PRODIGY™ BMC-200	15,5 (220)	100	0,0021	0,0045

Propiedades de la resina

Se prepararon muestras granulares compuestas de la resina de producto bimodal, en la línea de composición Kobe LCM-100 (Kobe Steel, Ltd., Hyogo Japan) equipada con rotores EL-2, usando aditivos de composición, en concreto 2.000 ppm de B-225 (Irganox™ 1010 e Irgafos™ 168 en una relación 1:1) y 500 ppm de CaSt. Se incorporó negro de carbón en 2,25% en peso mediante una mezcla madre. Se midió en las muestras de pelets resultantes las propiedades de flujo, densidad y cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), como se describe más adelante.

La tabla 4 presenta las propiedades de flujo de dos muestras de producto bimodal. La muestra 1163-18-1 era una producto bimodal compuesto con negro de carbón, un producto bimodal de grado natural (NG) producido a partir de

un sistema catalítico seco (identificado antes). La muestra 1163-18-1 BK era un producto bimodal que incluía compuestos negros pero por lo demás era idéntica a la muestra 1163-18-1. Los compuestos negros eran mezclas madre que contenían negro de carbón. Obsérvese que la adición de compuestos negros tenía poco impacto en las propiedades de flujo generales, pero la densidad aumentaba aproximadamente 0,01 g/cc y daba como resultado una densidad de aproximadamente 0,9597 g/cc.

Tabla 4. Propiedades de flujo

ID muestra nº	FI (I_{21})	MI (I_2)	MFR (I_{21}/I_2)	Densidad (g/cc)
1163-18-1	5,9	0,03	197	0,9494
1163-18-1 BK	6,65	0,033	199	0,9597
1148-93-3B	5,3	0,031	172	0,9471
1163-34-1	5,5	0,028	195	0,9488

Características

La figura 3 muestra una curva de distribución de pesos moleculares (MWD) tomada del producto bimodal (muestra 1163-18-1) usando la técnica de SEC descrita en la presente memoria (método de GPC), que pone de manifiesto dos picos, uno de los cuales corresponde a un componente de peso molecular relativamente bajo, correspondiendo el otro a un componente de peso molecular alto. La tabla 5 muestra los datos moleculares de SEC y sus resultados de deconvolución para estas muestras. El Mw global está en el intervalo desde aproximadamente 13.000 a 14.500. La polidispersidad (PDI) global era de 23,4 a 28,5. El % en peso del componente de HMW, o fracción, era 52-53% en peso, y el PDI del componente de HMW era 4,7. La "dispersión", es decir, la relación de MW_{HMW} a Mw_{LMW} era 22,6.

Tabla 5. Datos moleculares

Propiedad	1163-18-1	1148-93-3B	1163-34-1
Mw _L	24.357	23.273	22.800
Mw _H	549.914	534.513	764.779
fracción	52,5	52,8	52,5
dispersión	22,6	23	33,5
Mn	13.341	11.039	14.534
Mw	312.290	292.969	414.867
DI	23,4	26,5	28,5

Característica de propagación lenta de la fisura

La característica de propagación lenta de la fisura (SnG) se ensayó usando el ensayo de tubo con entalla, ISO 13479. El ensayo de SCG de tubo con entalla era con un tubo SDR11 de 10,1 cm (4 pulgadas). Las condiciones de ensayo usadas eran 80°C y 0,92 MPa (9,2 bar) de presión. El tiempo medio de fallo para las tres probetas de muestra 1163-18-1 era 3.672 h, superando el requisito de PE-100 de ≥ 500 h.

Se prepararon las probetas de dimensiones específicas para el ensayo con entalla de Pennsylvania (PENT) y el ensayo de impacto Charpy para la muestra 1163-18-1. PENT (ASTM F1473-94) es un ensayo de cribado a escala de laboratorio con probetas pequeñas para predecir la resistencia a la propagación lenta de la fisura de tubos. Las muestras del producto bimodal, en forma de pelets de resina, se moldearon por compresión para hacer placas para PENT de acuerdo con el estándar de ASTM. A partir de las placas, tres probetas rectangulares se tallaron, cortaron y después se pusieron en estaciones de ensayo PENT.

Dos probetas hechas del mismo lote de muestra 1163-18-1 de producto bimodal duraron entre 1.800 y 2.600 h.

Ensayo de extrusión de tubos

Después, se extruyeron tubos con el propósito de realizar un ensayo hidrostático a largo plazo en un laboratorio de ensayo externo. El extrusor de tubos era Maplan modelo SS60-30. El perfil de tubo fundido que salía de la boquilla anular se estiró en vertical desde la abertura de la ranura de la boquilla al interior de la boquilla de calibrado mediante un extractor situado después corriente abajo. A medida que el tubo se movía por la boquilla de calibrado, un vacío tiraba del perfil fundido contra el interior de la boquilla. Entraba agua de enfriamiento en el compartimento, enfriando el tubo y manteniendo las dimensiones establecidas. Se produjeron tubos SDR 11 de 32 mm nominal de alta calidad con superficie lisa.

Ensayos de resistencia hidrostática a corto plazo de tubos

Los ensayos de presión interna estandarizada para tubo de plástico se exponen en la norma ISO 1167 titulada "Tubos termoplásticos para la conducción de fluidos - Resistencia a la presión interna - Método de ensayo". El

ensayo especifica un método para determinar la resistencia a presión interna constante a temperatura constante. El ensayo requiere que la muestra se mantenga en un entorno a una temperatura específica, que puede ser agua (ensayo de "agua en agua"), otro líquido ("agua en líquido") o aire (ensayo de "agua en aire").

5 El ensayo hidrostático se llevó a cabo, como se describe en la norma ISO 4437, tabla 8 siguiendo la norma ISO 1167. Este ensayo es un ensayo de presión hidrostática de cribado a corto plazo que se lleva a cabo en tres condiciones hidrostáticas específicas. La norma ISO 4437 especifica tres criterios específicos para resinas PE-80 y PE-100. Los ensayos se llevaron a cabo en tubos SDR 11 de 32 mm (3 mm de espesor) como ensayo de "agua en agua". En términos de longitud de tubo, la norma requiere al menos tres veces el diámetro externo. En el presente caso, la longitud del tubo era de 350 mm.

10 Las probetas de tubo hechas a partir del producto bimodal (muestra 1163-18-1, que incluye negro de carbón, llamada muestra 1163-18-1 BK) se sometieron a tres condiciones requeridas para PE-100. La tabla 6 pone de manifiesto los resultados de ensayo para los ensayos de resistencia hidrostática a corto plazo como se describe en la norma ISO 4437 siguiendo la norma ISO 1167 para las probetas de tubo hechas a partir de la muestra 1163-18-1 BK.

15 Tabla 6. Resistencia hidrostática

Número de probeta de tubo	Temp. °C	Presión hidrostática (Mpa)	Tiempo para el fallo (horas)	Requisitos en el tiempo de fallo	Parámetros de ensayo para tubo de resina PE-100
1	20	12,4	341	≥100	a 20°C y 12,4 MPa
2	80	5,41	> 5.400	≥165	a 80°C y 5,4 MPa
7	80	5,05	> 5.400	≥1.000	a 80°C y 5,0 Mpa

Debe indicarse que, para todos los casos, la muestra 1163-18-1 BK superaba en mucho los criterios de tiempo hasta el fallo para PE-100 que se especifica en la norma ISO 4437.

20 Las frases, salvo que se especifique otra cosa, "consiste esencialmente en" y "que consiste esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, se mencionen o no específicamente en esta memoria descriptiva, siempre que dichas etapas, elementos o materiales no afecten a las características básicas y nuevas de la invención, además, no excluyen impurezas y variaciones normalmente asociadas con los elementos y materiales usados.

25 En aras de la brevedad, solo se describen explícitamente en la presente memoria solo algunos intervalos. Sin embargo, los intervalos desde cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite superior para citar un intervalo no citado explícitamente, así como intervalos desde cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier otro límite inferior para citar un intervalo no citado explícitamente, de la misma forma, intervalos desde cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para citar un intervalo no citado explícitamente. Además, dentro de un intervalo se incluyen todos los puntos o valores individuales entre sus puntos finales aunque no se cite explícitamente. Por lo tanto, todos los puntos o valores individuales pueden servir como su propio límite inferior o superior con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para citar un intervalo no citado explícitamente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno bimodal que tiene una densidad de 0,940 g/cc o más, comprendiendo la composición un componente de polietileno de alto peso molecular y un componente de polietileno de bajo peso molecular, en donde los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman en un solo reactor, en donde:
 - la composición se califica como un material PE 100 de modo que de acuerdo con la norma ISO 1167 un tubo formado a partir de la composición que se somete a resistencia interna del tubo, tiene una tensión extrapolada de 10 MPa o más cuando la curva de la resistencia interna del tubo se extrapola a 50 o 100 años de acuerdo con la norma ISO 9080:2003(E);
 - la composición tiene una resistencia en estado fundido de 18 cN o mayor; y
 - la relación del peso molecular medio ponderado del componente de alto peso molecular (M_{wHMW}) al peso molecular medio ponderado del componente de bajo peso molecular (M_{wLMW}) es mayor de 15:1 y menor de 28:1.
2. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la resistencia en estado fundido es mayor de 20 cN.
3. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la viscosidad compleja a 0,01 s⁻¹ es mayor de 3,5*10⁵ Pa-s.
4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la viscosidad compleja a 0,1 s⁻¹ es mayor de 1,5*10⁵ Pa-s.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un PDI global de 15 a 40.
6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente de polietileno de alto peso molecular está presente en una cantidad de 45 a 60% en peso.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peso molecular medio (M_w) del componente de polietileno de bajo peso molecular es de 5.000 a 35.000.
8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peso molecular medio (M_w) del componente de polietileno de alto peso molecular es de 400.000 a 700.000.
9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un FI (I_{21}) de 4 a 10 g/10 min.
10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente de polietileno de alto peso molecular tiene una densidad de 0,945 o menos.
11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente de polietileno de bajo peso molecular tiene una densidad de 0,940 o más.
12. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente de polietileno de alto peso molecular comprende un polietileno que comprende un comonomero que es buteno, hexeno, octeno, y mezclas de éstos, en donde el comonomero está presente en la cantidad de más de 1,0% en peso del polietileno.
13. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente de polietileno de bajo peso molecular comprende un polietileno que comprende un comonomero que es buteno, hexeno, octeno, y mezclas de los mismos, en donde el comonomero está presente en la cantidad de menos de 3,0% del polietileno.
14. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la tensión extrapolada es 10,5 MPa o más cuando se extrapola a 50 o 100 años de acuerdo con la norma ISO 9080:2003 (E).
15. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman por polimerización en fase gaseosa.
16. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición se hace por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que comprende un catalizador basado en metaloceno.
17. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los componentes de polietileno de alto y bajo peso molecular se forman por polimerización llevada a cabo en presencia de un sistema catalítico bimodal que comprende bis(2-trimetilfenilamido)etil)amina-dibencil-circonio; bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina-dibencil-circonio; dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio; dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)circonio; (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)-dimetil-circonio; bis(2-pentametilfenilamido)etil)-dibencil-circonio; o bis(2-pentametilfenilamido)etil)-dimetil-circonio.

Figura 1

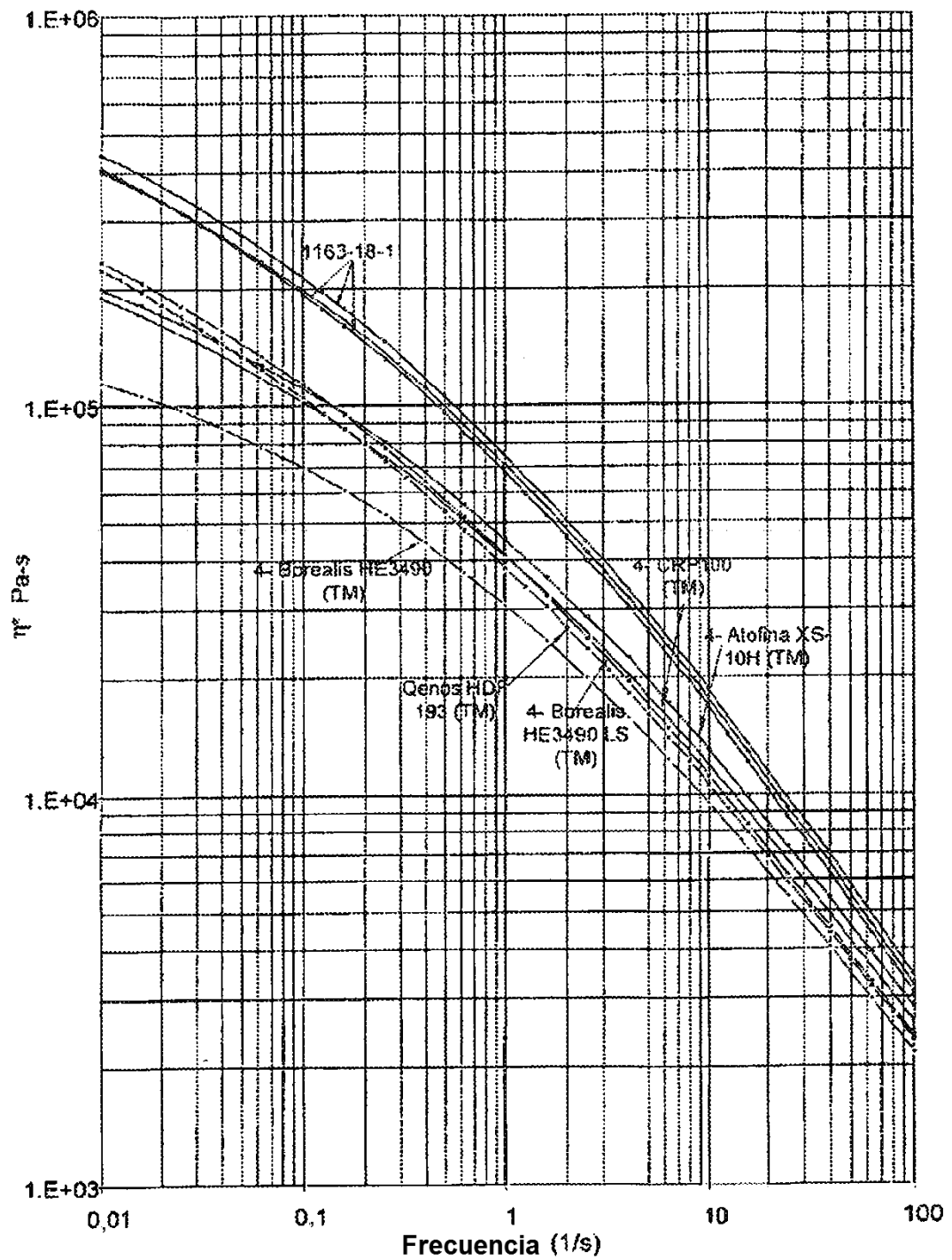


Figura 2

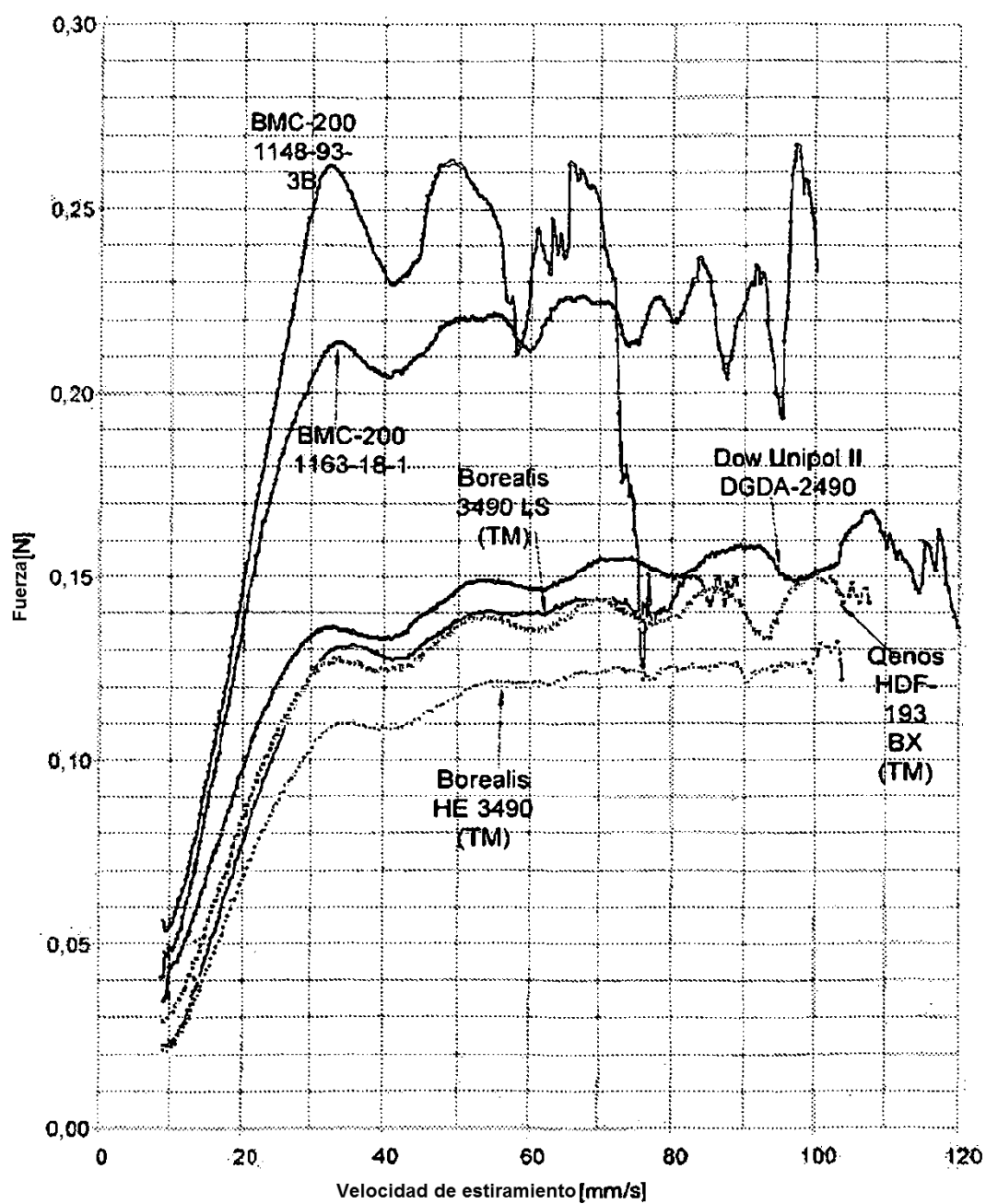


Figura 3

