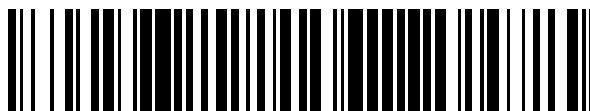


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 527**

51 Int. Cl.:

C08F 4/00 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2008 PCT/US2008/087378**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2009 WO09085922**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2008 E 08865935 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2227491**

54 Título: **Composiciones de polímeros a base de etileno, métodos de preparación de las mismas y artículos preparados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

31.12.2007 US 17947 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2019

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
 2040 Dow Center
 Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**KAPUR, MRIDULA;
 JORGENSEN, ROBERT;
 WAGNER, BURKHARD y
 MICHIE, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 527 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 polímeros a base de etileno, métodos de preparación de las mismas y artículos preparados a partir de las mismas

5 La presente invención proporciona composiciones de polímeros a base de etileno y artículos preparados a partir de las mismas, y métodos de preparación de las mismas. Las composiciones de la invención resultan particularmente adecuadas para la utilización en artículos soplados, películas, tubos y otras aplicaciones.

10 Las resinas de polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) catalizadas por cromo (Cr), producidas mediante polimerización en suspensión, presentan buenas propiedades de procesamiento, caracterizadas por una expansión y resistencia de fusión adecuadas para aplicaciones de envase rígido soplado. Sin embargo, carecen de un equilibrio óptimo de resistencia al agrietamiento bajo carga ambiental (ESCR, por sus siglas en inglés) y rigidez requeridas para el envasado de materiales agresivos, o requerida para fabricar envases de peso ligero. En las resinas catalizadas por Cr, se maximiza la ESCR a expensas de la rigidez, o viceversa. La tecnología de procesamiento multirreactor en fase gaseosa en combinación con catalizadores de Ziegler-Natta (Z-N) proporciona medios para mejorar el equilibrio de propiedades físicas de las resinas de HDPE; sin embargo, esta mejora se ve acompañada de un procesamiento difícil de la resina. Las resinas catalizadas por Z-N en fase gaseosa típicamente presentan una menor expansión y una menor resistencia de fusión que las resinas catalizadas por Cr.

Desde hace más de 20 años se busca la producción de una resina bimodal con expansión "de tipo Cr" en combinación con un equilibrio de ESCR-rigidez "de tipo bimodal", desde la introducción inicial de productos bimodales de alta ESCR basados en Z-N en el mercado de los envases rígidos para productos químicos domésticos e industriales.

20 La patente de EE.UU. 6.194.520 describe una clase de mezclas de polímero de etileno de alta densidad de peso molecular relativamente elevado. Las mezclas se describen como siendo capaces de ser sopladas con excelente procesabilidad en artículos, por ejemplo botellas, de propiedades mecánicas y de otro tipo superiores. Las mezclas presentan una densidad de al menos 0,930 g/cm³, un índice de flujo (I_{21}) de al menos 2 g/10 min, un cociente de índices de flujo de fusión (MFR, por sus siglas en inglés) I_{21}/I_2 de al menos 60, y un índice de polidispersidad (PDI) de al menos 8. Los polímeros de la mezcla consisten esencialmente en una fracción de peso de al menos 0,3 de un componente de peso molecular relativamente elevado (PME), con una densidad de al menos 0,900 g/cm³, un elevado índice de fusión a carga elevada (HLMI, I_{21}) de al menos 0,2 g/10 min y un cociente de índices de flujo (FR, por sus siglas en inglés) de al menos 10, y un componente de peso molecular relativamente bajo (LMW, por sus siglas en inglés), con una densidad de al menos 0,930 g/cm³ y un índice de fusión (I_2) no superior a 1.000 g/10 min.

30 La patente de EE.UU. 6.248.831 describe un procedimiento para la producción de una mezcla de polietileno, *in situ*, que comprende la puesta en contacto de etileno y al menos una alfa-olefina con un sistema catalítico a base de magnesio/titanio, incluyendo un precursor parcialmente activado y un cocatalizador, en cada uno de los dos reactores de lecho fluidizado, conectados en serie. El precursor está formado mediante la puesta en contacto de un haluro de alquil-aluminio con un producto de reacción sólido, preparado a partir de un alcóxido de magnesio, un tetraalcóxido de titanio y un agente potenciador de la solubilidad. En un reactor se produce un índice de flujo relativamente bajo (I_{21}) (I_{21} entre 0,20 y 5,0 g/10 min, densidad entre 0,890 y 0,940 g/cm³, I_{21}/I_2 entre 20 y 65). En otro reactor se produce un índice de flujo relativamente elevado (I_2) (I_2 entre 80 y 1.000 g/10 min, densidad entre 0,925 y 0,970 g/cm³, I_{21}/I_2 entre 20 y 65). La mezcla presenta un I_5 de entre 0,01 y 2,0 g/10 min, y I_{21}/I_5 de entre 20 y 45, densidad de entre 0,915 y 0,958 g/cm³, y DPM (distribución de pesos moleculares) de entre 18 y 32.

40 La patente de EE.UU. 6.787.608 describe una composición de polietileno con una distribución bimodal de pesos moleculares y artículos realizados a partir de ella, tal como artículos soplados de elevada carga superior y tubos de transmisión y distribución. La composición comprende un componente homopolímero de etileno de bajo peso molecular y un componente homogéneo interpolímero de etileno de elevado peso molecular. El componente de bajo peso molecular se caracteriza por presentar una distribución de pesos moleculares, DPM^L, inferior a 8. La composición se caracteriza porque presenta una distribución bimodal de pesos moleculares y una temperatura de transición dúctil-frágil, T_{db} , inferior a -20°C. En algunas realizaciones, el componente de elevado peso molecular se caracteriza por una distribución inversa de comonómeros.

50 La publicación internacional nº WO 00/18814 (véase también el documento EP1117709B1) describe un procedimiento para la preparación de resinas de polietileno que presentan una distribución multimodal de pesos moleculares, que comprende: (i) puesta en contacto de monómero de etileno y un comonómero, que comprende una alfa-olefina con 3 a 10 átomos de carbono, con un primer sistema catalítico, en un primer reactor, bajo primeras condiciones de polimerización para producir un primer polietileno, con un primer peso molecular, un HLMI no superior a 0,5 g/10 min y una primera densidad no superior a 0,925 g/cm³, (ii) proporcionar un segundo polietileno con un segundo peso molecular inferior y una densidad superior, y (iii) mezclar el primer y segundo polietilenos para formar una resina de polietileno que presenta una distribución multimodal de pesos moleculares. El primer sistema catalítico comprende: (a) un catalizador metaloceno que comprende un compuesto bis-tetrahidroindenilo de fórmula general: (IndH₄)₂R''MQ₂ en la que cada Ind es igual o diferente, y es indenilo o indenilo sustituido; R'' es un puente, que comprende un radical alquileo C₁-C₂₀, un dialquilgermanio, dialquilsilicio o dialquilsiloxano, o una alquilfosfina o radical amina, y en el que el puente se encuentra sustituido o no sustituido; M es un metal de transición de grupo IVB o vanadio, y cada Q es

hidrocarbilo con 1 a 20 átomos de carbono o halógeno, y (b) un cocatalizador que activa el componente catalítico. El segundo polietileno se produjo utilizando un catalizador diferente del compuesto bis-tetrahidroindenilo.

5 La publicación internacional nº WO 2005/052010 describe una composición de catalizador de Ziegler-Natta que comprende una mezcla sólida formada mediante halogenación de: A1) un precursor de catalizador secado mediante pulverización, que comprende el producto de reacción de un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio no metaloceno y al menos un compuesto no metaloceno de un metal de transición diferente de titanio, con A2) un agente halogenante haluro de organoaluminio. Esta referencia describe además procedimientos de polimerización que utilizan, y polímero formados a partir de, los mismos.

10 La publicación de EE.UU. 2004/0034169 (véase también el documento WO 03/102075) describe una composición de polímero que comprende un componente polímero de etileno de PMB y un componente polímero de etileno de PME. preferiblemente, el componente de polietileno de PMB y el componente de polietileno de PME cocrystalizan en la composición, de manera que la composición muestra un pico único o sustancialmente único en una curva de distribución de grosor de lámina ("LGD", por sus siglas en inglés). El polímero de etileno para los componentes de polietileno de PMB y de PME puede ser homopolietileno o copolímero de etileno.

15 La patente de EE.UU. 5.663.236 describe una composición de copolímero de etileno que comprende un copolímero de etileno/ α -olefina, obtenido mediante la utilización de un catalizador que contiene un oxicompuerto de organoaluminio y al menos dos tipos de compuestos de metaloceno específicos y un polietileno de baja densidad obtenido mediante polimerización radical a alta presión. Las composiciones de copolímero de etileno/ α -olefina pueden utilizarse en aplicaciones de moldeo y aplicaciones de película.

20 La patente europea nº EP 1 141 045 B1 describe un procedimiento para la preparación de un polímero de olefina, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar al menos una olefina, en presencia de un catalizador multisitio de polimerización de olefina, en dos etapas de reacción, y en el que se encuentra presente hidrógeno a una concentración más elevada en una etapa de reacción y a una concentración más baja en la otra etapa de reacción. El catalizador multisitio presenta las propiedades siguientes: (I) un sitio catalítico A de metaloceno, capaz de producir un componente polímero de diferente peso molecular a dichas concentraciones más elevada y más baja de hidrógeno, siendo el MFR2 del polímero producido durante la etapa de reacción a concentración de hidrógeno más alta, entre 100 y 2.000, y (II) un sitio catalítico B capaz de producir un componente polímero de un determinado peso molecular a dichas concentraciones de hidrógeno más elevada y más baja, de manera que la proporción MFR2 de los componentes polímero producidos por el sitio catalítico A, en las dos etapas de reacción, a las dos concentraciones de hidrógeno diferentes, es de al menos 50, y la proporción del MFR2 de los componentes polímero producidos por el sitio catalítico B es inferior a 10.

35 La publicación internacional nº WO 2006/020623 describe una composición de procatalizador de Ziegler-Natta en forma de partículas sólidas y que comprende grupos de magnesio, haluro y metal de transición. Las partículas presentan un tamaño medio (D50) de 10 a 70 μm y se caracterizan por una proporción de tamaños de partícula D95/D5 inferior o igual a 10.

La publicación internacional nº WO 2004/050722 describe un sistema catalítico para la polimerización de etileno con olefinas $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ y un procedimiento de polimerización que utiliza dicho sistema catalítico para producir polímeros de etileno con una amplia distribución de pesos moleculares, así como los polímeros obtenidos mediante dicho procedimiento.

40 La publicación internacional nº WO 2004/007610 describe composiciones de HDPE mezcladas en fundido y métodos de mezcla aplicables a la fabricación de productos de HDPE, tales como tubo de HDPE corrugado de doble pared, acoplamientos y accesorios fabricados y moldeados. Esta referencia reivindica una composición de polietileno mezclada que presenta un componente principal que comprende un copolímero de HDPE de PME, mezclado con al menos un homopolímero de HDPE de PMB y/o al menos un copolímero de HDPE de PMB, para producir una composición de polietileno mezclada con un índice de fusión (IF) y densidad con los que la resistencia al agrietamiento bajo carga ambiental es superior a 70 horas.

50 La solicitud de patente europea nº EP 1 319 685 A1 describe un procedimiento para la preparación de resinas de polietileno con una distribución multimodal de pesos moleculares, que comprende las etapas de: (i) proporcionar una primera resina de polietileno de baja densidad lineal producida con metaloceno, de peso molecular elevado (mLLDPE, por sus siglas en inglés) con una densidad de entre 0,920 y 0,940 g/cm^3 y un HLMI entre 0,05 y 2 g/10 min , (ii) proporcionar un segundo polietileno de alta densidad, preparado con un Zeigler-Natta o con un catalizador basado en cromo, presentando dicho polietileno una densidad de entre 0,950 y 0,970 g/cm^3 , y un HLMI de entre 5 y 100 g/10 min , (iii) mezclar físicamente el primer y segundo polietilenos para formar una resina de polietileno con un peso molecular semielevado, una distribución ancha o multimodal de pesos moleculares, una densidad de entre 0,948 y 0,958 g/cm^3 y un HLMI de entre 2 y 20 g/10 min .

La patente europea nº EP 0 783 022 B1 reivindica una composición de polímero de tipo etileno que comprende entre 20 y 90 por ciento en peso de un polímero de tipo etileno (A) y entre 80 y 10 por ciento en peso de un polímero de tipo etileno (B). El polímero de tipo etileno (A) es un polímero de etileno, o un copolímero de etileno y una α -olefina de 3 a

20 átomos de carbono, y presenta una densidad (d_A) de entre 0,96 y 0,980 g/cm³, y una viscosidad intrínseca (η) de entre 0,5 y 3,0 dl/g. El polímero de tipo etileno (B) es un polímero de etileno, o un copolímero de etileno y una α -olefina con 3 a 20 átomos de carbono, y presenta una densidad (d_B) de entre 0,91 y 0,965 g/cm³ y una viscosidad intrínseca (η) de entre 1,0 y 10 dl/g. Al menos uno de los polímeros de tipo etileno (A) y (B) se prepara utilizando un catalizador metaloceno. La composición de polímero de tipo etileno presenta las propiedades siguientes: d_A/d_B superior a 1; densidad de 0,940 a 0,970 g/cm³; MFR de 0,005 a 20 g/10 min; el MFR y la tensión del fundido (TF) satisfacen la relación $\log(\text{TF}) \geq -0,4\log(\text{MFR}) + 0,7$, y la proporción de expansión diametral excede de 1,35.

La publicación internacional n° WO 97/27225 describe un procedimiento para la polimerización del etileno y opcionalmente de α -olefinas, con homopolímeros o copolímeros de etileno con una distribución ancha de pesos moleculares, y que comprende la polimerización de 100 a 80 por ciento en peso de etileno y entre 0 y 20 por ciento en peso de comonomero, en presencia de dos catalizadores independientes presentes simultáneamente, A y B. El catalizador A, depositado sobre un soporte inorgánico, comprende cromo predominantemente en un estado de oxidación de 2. El catalizador B comprende un compuesto bis-ciclopentadienil-cromo reaccionado con un soporte inorgánico. La composición de polietileno producida comprende 40 a 80 por ciento en peso de un primer polietileno y 60 a 20 por ciento en peso de un segundo polietileno. El primer polietileno se caracteriza porque presenta un índice de flujo $MI_{21} < 5$, y una polidispersidad $M_w/M_n > 15$. El segundo polietileno se caracteriza por $MI_2 > 300$, y contiene ramas de alquilo en un número de hasta 20 por ciento del número correspondiente de ramas laterales en dicho primer polietileno.

La publicación internacional n° WO 01/23446 A1 describe un compuesto de moldeo de polietileno con distribución multimodal de pesos moleculares. El compuesto de moldeo presenta una densidad total $\geq 0,940$ g/cm³, y un $MF190/5$ en el intervalo de 0,01 a 10 g/10 min. El compuesto de moldeo de la invención contiene 30 a 60 por ciento en peso de homopolímero de etileno A de bajo peso molecular que se proporciona con un índice de viscosidad, VZ_A , en el intervalo de 40 a 150 cm³/g. El compuesto de moldeo comprende además 30 a 65 por ciento en peso de un copolímero B de peso molecular elevado, que consiste en etileno y una olefina adicional, con 4 a 10 átomos de carbono, y con un índice de viscosidad, VZ_B , en el intervalo de 150 a 800 cm³/g. El compuesto de moldeo comprende además 1 a 30 por ciento en peso de homopolímero de etileno C de peso molecular ultraelevado, que se proporciona con un índice de viscosidad, VZ_C , en el intervalo de 900 a 3.000 cm³/g.

La publicación internacional n° WO 00/71615 describe la utilización en el moldeo por inyección o recubrimiento por extrusión de recipientes de líquidos, cierres y tapones, de un HDPE que comprende al menos dos componentes polietileno con diferentes distribuciones de pesos moleculares, y en los que al menos uno de dichos componentes es un copolímero de etileno.

La solicitud de patente europea n° EP 0 757 076 describe un procedimiento de extrusión que comprende: (i) mezclar uno o más polietilenos, preparando cada polietileno mediante un procedimiento a baja presión, y con una densidad igual o superior a aproximadamente 0,918 g/cm³, con uno o más hidrocarburos alicíclicos saturados, que son líquidos a la temperatura del procedimiento, no polares, esencialmente amorfos y contienen menos de aproximadamente 15 por ciento en peso de cera de parafina. Los componentes se mezclan en una cantidad de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 15 partes en peso de uno o más hidrocarburos por cada 190 partes en peso de uno o más polietilenos, y (ii) extrusionar la mezcla.

El documento US-A-2007/276111 describe una resina de polietileno que comprende 44% a 55% en peso de una fracción de polietileno de peso molecular elevado y 45% a 56% de una fracción de polietileno de peso molecular bajo; comprendiendo la fracción de polietileno de peso molecular elevado un polietileno de baja densidad lineal con una densidad de 0,913 a 0,923 g/cm³ y un HLMI de 0,02 a 0,2 g/10 min, y comprendiendo la fracción de polietileno de peso molecular bajo un polietileno de densidad elevada con una densidad de al menos 0,969 g/cm³ y un MI_2 superior a 100 g/10 min, en el que la relación entre la densidad D de la resina, en g/cm³, y la fracción en peso de la fracción de peso molecular bajo, P_1 , se define mediante $0,055P_1 + 0,916 < D < 0,034P_1 + 0,937$.

Se describen composiciones adicionales en los documentos WO 2007/117520 y WO 2007/024746.

Sigue existiendo una necesidad de resinas basadas en etileno con una expansión "de tipo Cr" y una combinación ESCR/rigidez "de tipo bimodal". Existe una necesidad adicional de resinas tales que puedan extruirse en equipos de moldeo de soplado existentes sin necesidad de cambios de herramientas o cambios de programación de preforma. Estas necesidades y otras han sido satisfechas mediante la invención a continuación.

Compendio de la invención

La invención proporciona una composición que comprende una mezcla, que comprende un polímero basado en etileno de peso molecular elevado y un polímero basado en etileno de peso molecular bajo, y en la que el polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta una densidad inferior o igual a 0,955 g/cm³ y una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior a 6, y en la que la mezcla presenta un índice de fusión a carga elevada (I_{21}) superior o igual a 15 g/10 min, y en la que la mezcla presenta una distribución de pesos molecular (M_w/M_n) superior o igual a 15,

en la que el polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta un peso molecular medio z , M_z , superior o igual a 10 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC),

en la que el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno heterogéneamente ramificado, y

En la que la mezcla presenta una fracción en peso superior o igual a 4,5 por ciento en peso de la mezcla, que comprende moléculas de polímero con un peso molecular superior o igual a 10^6 g/mol, según determinación mediante GPC.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra un perfil de generación estático en un reactor de fase gaseosa.

La figura 2A ilustra un gráfico de respuesta normalizada de cromatografía de permeación en gel (GPC)-dispersión lumínica (DL) frente al volumen retenido para el Ejemplo inventivo 11 y varios Ejemplos comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620 y ExxonMobil 9856B). Las figuras 2B y 2C ilustran los perfiles de distribución de pesos moleculares para el Ejemplo inventivo 11 y varios Ejemplos comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620 y ExxonMobil 9856B) determinado mediante GPC con dispersión de luz láser de ángulo bajo (LALLS, por sus siglas en inglés) y GPC convencional, respectivamente.

La figura 3 ilustra los perfiles reológicos para los Ejemplos inventivos 4 a 6, 9 y 11, y cuatro Ejemplos comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620, ExxonMobil 9856B y Equistar 5840).

La figura 4 ilustra los perfiles de resistencia de fusión para los Ejemplos inventivos 5 y 11, y cuatro Ejemplos comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620, ExxonMobil 9856B y Equistar 5840).

La figura 5 ilustra la expansión de peso de botella para los Ejemplos inventivos 4 a 6 y 8 a 12 y cinco Ejemplos comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6601, CONTINUUM™ DMDA 6620, ExxonMobil 9856B y Equistar 5840).

La figura 6 ilustra el perfil de ATREF (por sus siglas en inglés, fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura)-VD (viscosidad diferencial) del Ejemplo inventivo 11 y varios Ejemplos comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620 y ExxonMobil 9856B).

La figura 7 ilustra la variación de tangente delta de las resinas de los Ejemplos inventivos 4 a 6, 9 y 11 y de cuatro Ejemplos comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620, ExxonMobil 9856B y Equistar 5840) como función de la frecuencia.

La figura 8 ilustra el molde de botella cónico utilizado en el método de medición de la expansión de peso de botella.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona composiciones con distribuciones multimodales seleccionadas de pesos moleculares, tales que la distribución resulta preferiblemente potenciada en el lado del peso molecular elevado por la incorporación de una cola acentuada de peso molecular elevado, en combinación con una incorporación preferida de comonomero en el componente de peso molecular elevado de la resina. Las composiciones inventivas presentan una "expansión de tipo Cr" y ESCR y rigidez potenciadas en comparación con las resinas bimodales "catalizadas por Ziegler-Natta" para aplicaciones de soplado.

Más específicamente, la invención proporciona una composición que comprende una mezcla que comprende un polímero basado en etileno de peso molecular elevado y un polímero basado en etileno de peso molecular bajo, y en la que el interpolímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta una densidad inferior o igual a $0,955$ g/cm³, preferiblemente inferior o igual a $0,950$ g/cm³, más preferiblemente inferior o igual a $0,945$ g/cm³ y preferiblemente inferior o igual a $0,940$ g/cm³, y en el que la mezcla presenta un índice de fusión a carga elevada (I_{21}) superior o igual a 15 g/10 min y en el que la mezcla presenta una distribución de pesos molecular (M_w/M_n) superior o igual a 15.

La distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional o GPC con DS (dispersión lumínica). En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC convencional y con DL (M_w (Abs) se determina mediante GPC-DL y la M_n se determina mediante GPC convencional).

En una realización, la mezcla presenta una distribución de peso moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 18. En otra realización, la mezcla presenta una distribución de peso moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 20. La distribución de peso moleculares se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

En otra realización, la mezcla presenta una distribución de peso moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 18. En otra realización, la mezcla presenta una distribución de peso moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 20. La distribución de

peso moleculares (M_w/M_n) se determina tanto mediante GPC convencional como CGP-DL. El M_w (Abs) se determina mediante GPC-DL y el M_n se determina mediante GPC convencional.

En una realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno.

En una realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un interpolímero basado en etileno.

5 El polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un homopolímero de polietileno.

El polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno ramificado heterogéneamente. Uno o más interpolímeros ramificados heterogéneamente, tal como son conocidos en la técnica, se producen típicamente con catalizadores de tipo Ziegler-Natta, y contienen una distribución no homogénea de comonomeros entre las moléculas del interpolímero.

10 En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un interpolímero basado en etileno ramificado heterogéneamente.

En otra realización, el componente polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta un índice de fusión, I_{21} , superior o igual a 0,05 g/10 min. En otra realización, el componente polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta un índice de fusión, I_{21} , superior o igual a 0,1 g/10 min.

15 En otra realización, el componente polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta un índice de fusión, I_{21} , inferior o igual a 2 g/10 min, preferiblemente inferior o igual a 1,5 g/10 min.

En otra realización, el componente polímero basado en etileno de peso molecular bajo presenta un índice de fusión I_2 superior o igual a 20 g/10 min.

20 En otra realización, el componente polímero basado en etileno de peso molecular bajo presenta un índice de fusión I_2 inferior o igual a 20 g/10 min.

En otra realización, la mezcla presenta una densidad inferior o igual a 0,970 g/cm³.

En todavía otra realización, la mezcla presenta un índice de fusión I_{21} , superior o igual a 20 g/10 min.

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

25 Los componentes (mezcla, componente de peso molecular elevado, componente de peso molecular bajo) de una composición inventiva pueden comprender, cada uno, una combinación de dos o más realizaciones tales como las descritas en la presente memoria.

30 En otra realización, en una composición inventiva tal como se describe en la presente memoria, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado, y preferiblemente un interpolímero basado en etileno, se encuentra presente en una cantidad de 40 a 70 por ciento en peso, preferiblemente de 50 a 70 por ciento en peso, respecto a la suma de pesos de componente de peso molecular elevado y componente de peso molecular bajo.

35 En otra realización, en una composición inventiva tal como se describe en la presente memoria, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo se encuentra presente en una cantidad de entre 30 a 60 por ciento en peso, preferiblemente de entre 30 a 50 por ciento en peso, respecto a la suma de pesos de componente de peso molecular elevado y componente de peso molecular bajo.

40 En otra realización, en una composición inventiva, el interpolímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en alfa-olefinas C3 a C10. En una realización todavía adicional, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-noneno y 1-deceno, y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente, la alfa-olefina es 1-hexeno.

En otra realización, en una composición inventiva, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un interpolímero de etileno/alfa-olefina. En una realización adicional, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en alfa-olefinas C3 a C10.

45 En una realización todavía adicional, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-noneno y 1-deceno, y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente, la alfa-olefina es 1-hexeno.

50 En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado de una composición inventiva presenta un peso molecular medio en peso (M_w) superior o igual a 10⁵ g/mol, según se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC

convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

5 El polímero basado en etileno de peso molecular elevado de una composición inventiva presenta un peso molecular medio \bar{M}_z superior o igual a 10^6 g/mol, según se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

10 La mezcla de una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 4,5, preferiblemente superior o igual a 5 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla, que comprende moléculas de polímero con un peso molecular superior a 10^6 g/mol, según se determina por las fracciones de área respectivas del perfil de GPC convencional o de GPC-DL de la mezcla. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 6 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla, que comprende moléculas de polímero con un peso molecular superior a 10^6 g/mol según se determina por las fracciones de área respectivas del perfil de GPC-DL de la mezcla.

15 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 8 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla, que comprende moléculas de polímero con un peso molecular superior a 10^6 g/mol según se determina por las fracciones de área respectivas del perfil de GPC-DL de la mezcla.

20 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 10 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla, que comprende moléculas de polímero con un peso molecular superior a 10^6 g/mol según se determina por las fracciones de área respectivas del perfil de GPC-DL de la mezcla.

En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 0,1, preferiblemente superior o igual a 0,5, más preferiblemente superior o igual a 1 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla, que comprende moléculas de polímero que presentan un peso molecular superior a 10^7 g/mol, según se determina por las fracciones de área respectivas del perfil de GPC-DL de la mezcla.

25 La mezcla de una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 4,5, preferiblemente superior o igual a 5 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla, que comprende moléculas de polímero con un peso molecular superior a 10^6 g/mol, según se determina por las fracciones de área respectivas del perfil de GPC convencional o de GPC-DL de la mezcla. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

30 En otra realización, una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 6 por ciento en peso, basada en el peso de la composición, que comprende moléculas de polímero con un peso molecular superior a 10^6 g/mol según se determina por las fracciones de área respectivas de la GPC-DL de la composición.

35 En otra realización, una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 8 por ciento en peso, basada en el peso de la composición, que comprende moléculas de polímero con un peso molecular superior a 10^6 g/mol según se determina por las fracciones de área respectivas de la GPC-DL de la composición.

En otra realización, una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 10 por ciento en peso, basada en el peso de la composición, que comprende moléculas de polímero con un peso molecular superior a 10^6 g/mol según se determina por las fracciones de área respectivas de la GPC-DL de la composición.

40 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una fracción en peso superior o igual a 0,1, preferiblemente superior o igual a 0,5, más preferiblemente superior o igual a 1 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla, que comprende moléculas de polímero que presentan un peso molecular superior a 10^7 g/mol, según se determina por las fracciones de área respectivas del perfil de GPC-DL de la mezcla.

45 En otra realización, cada componente de una composición inventiva se forma independientemente en presencia de al menos un catalizador que comprende al menos dos sitios catalíticos.

50 Una composición inventiva puede comprender además uno o más aditivos. En una realización adicional, el aditivo o aditivos se seleccionan del grupo que consiste en aminas impedidas, fenoles impedidos, desactivadores metálicos, absorbedores de UV, descomponedores hidropéroxido, tiosingeristas, secuestradores de radicales alquilo, estabilizadores de amina impedida, estabilizadores multifuncionales, fosfitos, fosfonitos, neutralizadores de ácido, adyuvantes de procesamiento, agentes nucleantes, estearatos de ácidos grasos, fluoroelastómeros, agentes deslizantes, agentes antibloqueantes, cargas (de tamaños nanométrico y normal) y combinaciones de los mismos. En otra realización, el aditivo o aditivos se seleccionan del grupo que consiste en CYASORB 3529 (Cytec), IRGANOX 1010 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1076 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1330 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX MD1024 (Ciba Specialty Chemicals), IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals), estearato de calcio, DYNAMAR FX 5911X o G (3M Manufacturing and Industry) y combinaciones de los mismos. En todavía otra

ES 2 719 527 T3

- realización, el aditivo o aditivos se seleccionan del grupo que consiste en CYASORB 3529, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, IRGANOX 1330, IRGANOX MD1024, DOVERPHOS 9228 (Dover Chemical Corp.), estearato de calcio, DYNAMAR FX 5911X o G, y combinaciones de los mismos. En otra realización, el aditivo o aditivos se seleccionan del grupo que consiste en UV N30 (Clariant), IRGANOX 1330, DOVERPHOS 9228, IRGANOX MD1024, HO3, estearato de calcio, DYNAMAR FX 5911X o G, y combinaciones de los mismos.
- 5 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una viscosidad compleja (η^*) a 0,02 s⁻¹ y a 190°C, superior o igual a 65 kPa·s.
- En otra realización, una composición inventiva presenta una viscosidad compleja (η^*) a 0,02 s⁻¹ y a 190°C, superior o igual a 65 kPa·s.
- 10 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una expansión del extruido (t₃₀₀ medida a una velocidad de cizalla de 300 s⁻¹ y a 190°C) superior a 18 segundos.
- En otra realización, una composición inventiva presenta una expansión del extruido (t₃₀₀ medida a una velocidad de cizalla de 300 s⁻¹ y a 190°C) superior a 18 segundos.
- 15 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta un valor ESCR F₅₀ superior o igual a 300 horas, según se determina mediante ASTM D-1693, método B, en solución acuosa al 10% en volumen de Igepal CO 630.
- En otra realización, una composición inventiva presenta un valor ESCR F₅₀ superior o igual a 300 horas, según se determina mediante ASTM D-1693, método B, en solución acuosa al 10% en volumen de Igepal CO 630.
- En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta un valor de tangente delta (G''/G'), medido a 0,02 s⁻¹ y a 190°C, inferior o igual a 2,5, y preferiblemente inferior o igual a 2,1.
- 20 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta un valor de tangente delta (G''/G'), medido a 0,02 s⁻¹ y a 190°C, inferior o igual a 2,5, y preferiblemente inferior o igual a 2,1.
- En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una cantidad de vinilos trans por cada 1.000 átomos de carbono inferior o igual a 0,02, preferiblemente inferior o igual a 0,015, y más preferiblemente inferior o igual a 0,01.
- 25 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una cantidad de vinilos trans por cada 1.000 átomos de carbono inferior o igual a 0,20, preferiblemente inferior o igual a 0,17, y más preferiblemente inferior o igual a 0,15.
- En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una cantidad de vinilos trans por cada 1.000 átomos de carbono inferior o igual a 0,020, preferiblemente inferior o igual a 0,015, y más preferiblemente inferior o igual a 0,010.
- 30 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta una cantidad de vinilos trans por cada 1.000 átomos de carbono inferior o igual a 0,200, preferiblemente inferior o igual a 0,170, y más preferiblemente inferior o igual a 0,150.
- 35 En otra realización, la mezcla de una composición inventiva presenta un peso molecular medio en viscosidad (M_v) superior o igual a 70.000 g/mol, según se determina mediante ATREF.
- En otra realización, una composición inventiva presenta un peso molecular medio en viscosidad (M_v) superior o igual a 70.000 g/mol, según se determina mediante ATREF.
- En otra realización, la distribución ramificada de cadenas cortas de la mezcla de una composición inventiva muestra dos picos o un pico con un hombro o cola alargado a temperaturas superiores o iguales a 80°C, según se determina mediante ATREF. En una realización adicional, la mezcla presenta un peso molecular medio en viscosidad (M_v) superior o igual a 70.000 g/mol, según se determina mediante ATREF.
- 40 En otra realización, la distribución ramificada de cadenas cortas de la mezcla de una composición inventiva muestra dos picos a temperaturas superiores o iguales a 80°C, según se determina mediante ATREF. En una realización adicional, la mezcla presenta un peso molecular medio en viscosidad (M_v) superior o igual a 70.000 g/mol, según se determina mediante ATREF.
- 45 En otra realización, la distribución ramificada de cadenas cortas de la mezcla de una composición inventiva muestra dos picos o un pico con un hombro o cola alargado a temperaturas superiores o iguales a 80°C, según se determina mediante ATREF. En una realización adicional, la mezcla presenta un peso molecular medio en viscosidad (M_v) superior o igual a 70.000 g/mol, según se determina mediante ATREF.
- 50 En otra realización, la distribución ramificada de cadenas cortas de una composición inventiva muestra dos picos o un pico con un hombro o cola alargado a temperaturas superiores o iguales a 80°C, según se determina mediante ATREF.

- En una realización adicional, la composición presenta un peso molecular medio en viscosidad (M_v) superior o igual a 70.000 g/mol, según se determina mediante ATREF.
- 5 En otra realización, la distribución ramificada de cadenas cortas de una composición inventiva muestra dos picos a temperaturas superiores o iguales a 80°C, según se determina mediante ATREF. En una realización adicional, la composición presenta un peso molecular medio en viscosidad (M_v) superior o igual a 70.000 g/mol, según se determina mediante ATREF.
- 10 En otra realización, la distribución ramificada de cadenas cortas de una composición inventiva muestra un pico con un hombro o cola alargado a temperaturas superiores o iguales a 80°C, según se determina mediante ATREF. En una realización adicional, la composición presenta un peso molecular medio en viscosidad (M_v) superior o igual a 70.000 g/mol, según se determina mediante ATREF.
- Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.
- Los componentes (mezcla, HMW, LMW) de una composición inventiva pueden comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.
- 15 La invención proporciona además un artículo que comprende al menos un componente formado de una composición inventiva. En una realización adicional, el artículo es un tubo. En otra realización, el tubo es un tubo “de uso doméstico”. En otra realización, el tubo se utiliza para instalaciones de agua. En otra realización, el tubo es una tubería de gas natural. En otra realización, el tubo presenta un bajo descolgamiento.
- 20 En otra realización, el artículo es un artículo soplado. En una realización adicional, el artículo es un recipiente hueco. En una realización adicional, el artículo soplado es una botella o un tambor.
- En otra realización, el artículo es una geomembrana, una cinta de goteo o una cinta agrícola.
- En otra realización, el artículo es una lámina, un saco para transporte de alta resistencia, una cinta estirable o una película biorientada.
- 25 La invención proporciona además un tubo que comprende al menos un componente formado de una composición inventiva.
- La invención proporciona además una película que comprende al menos un componente formado de una composición inventiva. En una realización adicional, la película es una película separadora de batería. En una realización adicional, la película es un soporte de película, por ejemplo tal como se utiliza para bolsas de camisetas, bolsas de comestibles, bolsas de basura institucionales y otras aplicaciones de bolsas.
- 30 Un artículo inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.
- Se proporciona además un método para preparar una composición inventiva, comprendiendo dicho método:
- 35 a) polimerizar el polímero a base de etileno de peso molecular elevado o el polímero basado en etileno de peso molecular bajo, en un primer reactor, en presencia de un sistema catalítico Ziegler/Natta metálico mixto, formando un primer producto polimérico,
- b) transferir el primer producto polimérico a un segundo reactor, y
- c) polimerizar, en el segundo reactor, el polímero basado en etileno no producido en el primer reactor para formar la mezcla, y
- d) opcionalmente mezclar la mezcla con uno o más aditivos.
- 40 En una realización, al menos un reactor es un reactor de fase gaseosa. En una realización adicional, tanto el primer como el segundo reactor son reactores de fase gaseosa.
- En otra realización, la polimerización del componente polímero basado en etileno de peso molecular elevado y/o el componente polímero basado en etileno de peso molecular bajo tiene lugar mediante una polimerización de fase gaseosa.
- 45 Un método inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

Composición de polímero

Tal como se ha comentado anteriormente, las composiciones inventivas comprenden una mezcla que contiene un polímero basado en etileno de peso molecular elevado y un polímero basado en polietileno de peso molecular bajo.

Se describen posteriormente características adicionales de estos componentes.

En una realización, la composición comprende 90 por ciento en peso o más, preferiblemente 95 por ciento en peso o más, y más preferiblemente 98 por ciento en peso o más de la suma de pesos de los componentes de peso molecular elevado y de peso molecular bajo, respecto al peso de la composición.

- 5 En otra realización, la composición no comprende ningún otro polímero, excepto el componente de peso molecular elevado y el componente de peso molecular bajo.

En otra realización, la composición no comprende ningún otro polímero en una cantidad superior a 5 por ciento en peso, preferiblemente en una cantidad superior a 2,5 por ciento en peso, respecto al peso de la composición, excepto el componente de peso molecular elevado y el componente de peso molecular bajo.

- 10 En una realización, la composición presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 18. En otra realización, la mezcla presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 20. La distribución de peso moleculares se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

- 15 En otra realización, la mezcla presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 18. En otra realización, la mezcla presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 20. La distribución de peso moleculares (M_w/M_n) se determina tanto mediante GPC convencional como GPC-DL. El M_w (Abs) se determina mediante GPC-DL y el M_n se determina mediante GPC convencional.

- 20 En otra realización, la composición presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 25, según se determina tanto mediante GPC convencional como GPC-DL. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

- 25 En otra realización, la mezcla presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 25. La distribución de peso moleculares (M_w/M_n) se determina tanto mediante GPC convencional como GPC-DL. El M_w (Abs) se determina mediante GPC-DL y el M_n se determina mediante GPC convencional.

- 30 En otra realización, la composición presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 15. En otra realización, la composición presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 18. En otra realización, la composición presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 20. La distribución de peso moleculares se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

- 35 En otra realización, la composición presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 15. En otra realización, la composición presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 18. En otra realización, la composición presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 20. La distribución de peso moleculares (M_w/M_n) se determina tanto mediante GPC convencional como GPC-DL. El M_w (Abs) se determina mediante GPC-DL y el M_n se determina mediante GPC convencional.

- 40 Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria. Los componentes (mezcla, componente de peso molecular elevado y componente de peso molecular bajo) de una composición inventiva pueden comprender una combinación de dos o más realizaciones tales como se describe en la presente memoria.

El componente de peso molecular elevado (HMW)

- 45 En una realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta una densidad inferior o igual a $0,955 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente inferior o igual a $0,950 \text{ g/cm}^3$, más preferiblemente inferior o igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$. En otra realización, la densidad es inferior o igual a $0,940 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno.

En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta una densidad superior o igual a $0,900 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente superior o igual a $0,905 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente superior o igual a $0,910 \text{ g/cm}^3$, y más preferiblemente superior o igual a $0,915 \text{ g/cm}^3$, o superior o igual a $0,920 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno.

- 50 En otra realización, la densidad del polímero basado en etileno de peso molecular elevado se encuentra comprendida en el intervalo entre $0,910$ y $0,945 \text{ g/cm}^3$ y preferiblemente en el intervalo entre $0,915$ y $0,940 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno.

En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta un índice de fusión (I_{21}) inferior o igual a 2 g/10 min , preferiblemente inferior o igual a $1,5 \text{ g/10 min}$, y más preferiblemente inferior o igual a 1 g/10 min .

En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno.

5 En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta un índice de fusión (I_{21}) inferior o igual a 1 g/10 min, preferiblemente inferior o igual a 0,8 g/10 min, y más preferiblemente inferior o igual a 0,6 g/10 min. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno.

En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta un índice de fusión (I_2) inferior o igual a 0,1 g/10 min. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno.

10 Tal como se entiende en la técnica, el componente de peso molecular más elevado presenta un peso molecular más elevado que el componente de peso molecular más bajo, según se determina mediante las condiciones de polimerización de cada componente, el índice de fusión, los métodos de GPC (pesos moleculares y/o pesos moleculares medios) y/o otros métodos conocidos de la técnica.

15 El polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta una distribución de pesos moleculares superior a 6, preferiblemente superior a 7, según se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno. Tal como se ha comentado anteriormente, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

20 En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En una realización preferida, la α -olefina es una α -olefina C3-C20, una α -olefina C4-C20 y más preferiblemente, una α -olefina C4-C12, y todavía más preferiblemente una α -olefina C4-C8, y lo más preferiblemente, una α -olefina C6-C8.

25 El término "interpolímero", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que presente polimerizado en el mismo al menos dos monómeros. Incluye, por ejemplo, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros. Tal como se ha comentado anteriormente, incluye particularmente un polímero preparado mediante la polimerización de etileno con al menos un comonómero, típicamente una alfa-olefina (α -olefina) de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20), preferiblemente 4 a 20 átomos de carbono (C4-C20), más preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono (C4-C12) y todavía más preferiblemente 4 a 8 átomos de carbono (C4-C8) y lo más preferiblemente C6-C8. Entre las α -olefinas se incluyen, aunque sin limitarse a ellas, propilén-1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Entre las α -olefinas preferidas se incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Entre las α -olefinas especialmente preferidas se incluyen 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente, 1-hexeno. La α -olefina es deseablemente una α -olefina C3-C8, y más deseablemente una α -olefina C3-C8, y lo más deseablemente, una α -olefina C6-C8.

35 Entre los interpolímeros se incluyen copolímeros de etileno/buteno (EB), etileno-hexeno-1 (EH), copolímeros de etileno/octeno-1 (EO), interpolímeros modificados de etileno/alfa-olefina/dieno (EAODM), tales como interpolímeros modificados de etileno/propileno/dieno (EPDM) y terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Entre los copolímeros preferidos se incluyen los copolímeros de EB, EH y EO y, lo más preferiblemente, copolímeros de EH y EO.

En una realización preferida, el interpolímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero de etileno/1-hexeno.

40 El polímero de peso molecular elevado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

El componente de peso molecular bajo (PMB)

45 En una realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo presenta una densidad superior o igual a 0,930 g/cm³, preferiblemente superior o igual a 0,935 g/cm³, y más preferiblemente superior o igual a 0,940 g/cm³. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un interpolímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un homopolímero de polietileno.

50 En una realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo presenta una densidad superior o igual a 0,945 g/cm³, preferiblemente superior o igual a 0,950 g/cm³, y más preferiblemente superior o igual a 0,955 g/cm³. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un interpolímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un homopolímero de polietileno.

55 En una realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo presenta una densidad inferior o igual a 0,965 g/cm³, preferiblemente inferior o igual a 0,960 g/cm³. En otra realización, la densidad se encuentra comprendida entre 0,940 y 0,965 g/cm³, y preferiblemente de entre 0,945 y 0,960 g/cm³. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un interpolímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un homopolímero de polietileno.

5 En una realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo presenta una densidad inferior o igual a $0,980 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente inferior o igual a $0,975 \text{ g/cm}^3$. En otra realización, la densidad se encuentra comprendida entre $0,940$ y $0,980 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de entre $0,945$ y $0,975 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un interpolímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un homopolímero de polietileno.

10 En una realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo presenta un índice de fusión (I_2) (190°C , peso: $2,16 \text{ kg}$, ASTM 1238-03) superior o igual a 20 g/10 min , preferiblemente superior o igual a 50 g/10 min , y más preferiblemente superior o igual a 80 g/10 min . En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un interpolímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un homopolímero de polietileno.

15 En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta un índice de fusión (I_2) inferior o igual a 3000 g/10 min , preferiblemente inferior o igual a 2000 g/10 min , y más preferiblemente inferior o igual a 1000 g/10 min . En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un homopolímero de polietileno.

20 En otra realización, el intervalo de fusión se encuentra comprendido en el intervalo de entre 20 y 1.000 g/10 min , preferiblemente en el intervalo de entre 50 y 500 g/10 min , más preferiblemente en el intervalo de entre 80 y 300 g/10 min . En una realización adicional, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un interpolímero basado en etileno. En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un homopolímero de polietileno.

25 En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo es un polímero de etileno/ α -olefina. En una realización preferida, la α -olefina es una α -olefina C3-C20, una α -olefina C4-C20 y más preferiblemente, una α -olefina C4-C12, y todavía más preferiblemente una α -olefina C4-C8, y lo más preferiblemente, una α -olefina C6-C8. Entre las α -olefinas se incluyen, aunque sin limitarse a ellas, propilén-1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Entre las α -olefinas preferidas se incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Entre las α -olefinas especialmente preferidas se incluyen 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente, 1-hexeno. La α -olefina es deseablemente una α -olefina C3-C8, y más deseablemente una α -olefina C4-C8, y lo más deseablemente, una α -olefina C6-C8.

30 Entre los interpolímeros se incluyen copolímeros de etileno/buteno-1 (EB), copolímeros de etileno-hexeno-1 (EH), copolímeros de etileno/octeno-1 (EO), interpolímeros modificados de etileno/alfa-olefina/dieno (EAODM), tales como interpolímeros modificados de etileno/propileno/dieno (EPDM) y terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Entre los copolímeros preferidos se incluyen copolímeros de EB, EH y EO, y los polímeros más preferidos son EH y EO.

En una realización, el componente de peso molecular bajo es un copolímero de etileno/1-hexeno.

En otra realización, el componente de peso molecular bajo es un homopolímero de polietileno.

35 El componente de peso molecular bajo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

Mezcla de polietileno

40 Tal como se ha comentado anteriormente, la mezcla de polietileno de la invención comprende un polímero basado en etileno de peso molecular elevado y un polímero basado en etileno de peso molecular bajo. Una composición inventiva puede comprender una o más características (densidad, I_{21} , I_2 , I_{21}/I_2 , DPM, etc.) tal como se describe en la presente sección.

45 En una realización, la mezcla presenta una densidad superior o igual a $0,910 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente superior o igual a $0,935 \text{ g/cm}^3$, y más preferiblemente superior o igual a $0,940 \text{ g/cm}^3$. En otra realización, la mezcla presenta una densidad inferior o igual a $0,970 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente inferior o igual a $0,965 \text{ g/cm}^3$. En otra realización, la mezcla presenta una densidad inferior o igual a $0,970 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente inferior o igual a $0,965 \text{ g/cm}^3$. En otra realización, la mezcla presenta una densidad de entre $0,930$ y $0,970 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de entre $0,935$ y $0,965 \text{ g/cm}^3$, y más preferiblemente de entre $0,940$ y $0,960 \text{ g/cm}^3$.

50 En una realización, la mezcla presenta una densidad superior o igual a $0,940 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente superior o igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$, y más preferiblemente superior o igual a $0,950 \text{ g/cm}^3$. En otra realización, la mezcla presenta una densidad inferior o igual a $0,970 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente inferior o igual a $0,965 \text{ g/cm}^3$. En otra realización, la mezcla presenta una densidad inferior o igual a $0,960 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente inferior o igual a $0,955 \text{ g/cm}^3$. En otra realización, la mezcla presenta una densidad de entre $0,940$ y $0,970 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de entre $0,945$ y $0,965 \text{ g/cm}^3$, y más preferiblemente de entre $0,950$ y $0,960 \text{ g/cm}^3$.

55 En otra realización, la mezcla presenta un índice de fusión (I_{21}) inferior o igual a 100 g/10 min , preferiblemente inferior o igual a 75 g/10 min , y más preferiblemente inferior o igual a 50 g/10 min . En otra realización, la mezcla presenta un

índice de fusión (I_{21}) superior o igual a 15 g/10 min. En otra realización, la mezcla presenta un índice de fusión (I_{21}) superior o igual a 18 g/10 min, o superior o igual a 20 g/10 min, o superior o igual a 25 g/10 min. En otra realización, la mezcla presenta un índice de fusión (I_{21}) de entre 15 y 35 g/10 min.

5 En otra realización, la mezcla presenta un índice de fusión (I_{21}) superior o igual a 20 g/10 min, o superior o igual a 25 g/10 min.

En otra realización, la mezcla presenta un índice de fusión (I_2) inferior o igual a 0,3 g/10 min, preferiblemente inferior o igual a 0,2 g/10 min y más preferiblemente inferior o igual a 0,15 g/10 min. En otra realización, la mezcla presenta un índice de fusión (I_2) superior o igual a 0,05 g/10 min, y preferiblemente superior o igual a 0,1 g/10 min.

10 En otra realización, la mezcla presenta un índice de fusión (I_2) inferior o igual a 1 g/10 min, preferiblemente inferior o igual a 0,5 g/10 min y más preferiblemente inferior o igual a 0,2 g/10 min. En otra realización, la mezcla presenta un índice de fusión (I_2) superior o igual a 0,01 g/10 min, y preferiblemente superior o igual a 0,05 g/10 min.

En otra realización, la mezcla presenta un cociente de índices de fluidez (I_{21}/I_2) superior o igual a 100, preferiblemente superior o igual a 110, más preferiblemente superior o igual a 120.

15 En otra realización, la mezcla presenta un cociente de índices de fluidez (I_{21}/I_2) superior o igual a 130, preferiblemente superior o igual a 140.

En otra realización, la mezcla presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 15, o superior o igual a 18, según se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. En otra realización, la distribución de pesos moleculares es superior o igual a 20, según se determina mediante GPC, convencional o GPC-DL.

20 En otra realización, la mezcla presenta una distribución de peso moleculares (M_w/M_n) inferior o igual a 50, preferiblemente inferior o igual a 40, y más preferiblemente inferior o igual a 35, según se determina mediante GPC convencional o GPC-DL.

Tal como se ha comentado anteriormente, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. En una realización adicional, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso moleculares se determina mediante GPC-DL.

25 En otra realización, la mezcla presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 15, o superior o igual a 18, según se determina mediante tanto GPC convencional como GPC-DL. En otra realización, la distribución de pesos moleculares es superior o igual a 20, según GPC convencional y GPC-DL.

30 En otra realización, la mezcla presenta una distribución de peso moleculares (M_w/M_n) inferior o igual a 50, preferiblemente inferior o igual a 40, y más preferiblemente inferior o igual a 35, según se determina mediante GPC convencional o GPC-DL.

Tal como se ha comentado anteriormente, la distribución de pesos moleculares se determina mediante GPC convencional o GPC-DL. El M_w (Abs) se determina mediante GPC-DL y el M_n se determina mediante GPC convencional.

35 En otra realización, el interpolímero basado en etileno de peso molecular elevado se encuentra presente en una cantidad superior o igual a 50 por ciento en peso, o superior o igual a 55 por ciento en peso, o superior o igual a 60 por ciento en peso, respecto a la suma de pesos de polímero basado en etileno de peso molecular elevado y polímero basado en etileno de peso molecular bajo. En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo se encuentra presente en una cantidad inferior o igual a 50 por ciento en peso, o inferior o igual a 45 por ciento en peso, y/o inferior o igual a 40 por ciento en peso, respecto a la suma de pesos de interpolímero basado en etileno de peso molecular elevado y polímero basado en etileno de peso molecular bajo. En otra realización, la proporción de pesos de componente de peso molecular elevado y componente de peso molecular bajo (HMW/LMW) es de entre 50/50 y 70/30, más preferiblemente de entre 51/49 y 67/33, y más preferiblemente de entre 52/48 y 65/35.

40 En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular elevado se encuentra presente en una cantidad superior o igual a 40 por ciento en peso, o superior o igual a 45 por ciento en peso, o superior o igual a 50 por ciento en peso, respecto a la suma de pesos de polímero basado en etileno de peso molecular elevado y polímero basado en etileno de peso molecular bajo. En otra realización, el polímero basado en etileno de peso molecular bajo se encuentra presente en una cantidad inferior o igual a 60 por ciento en peso, o inferior o igual a 55 por ciento en peso, y/o inferior o igual a 50 por ciento en peso, respecto a la suma de pesos de interpolímero basado en etileno de peso molecular elevado y polímero basado en etileno de peso molecular bajo. En otra realización, la proporción de pesos de componente de peso molecular elevado y componente de peso molecular bajo (HMW/LMW) es de entre 40/60 y 70/30, más preferiblemente de entre 51/49 y 67/33, y más preferiblemente de entre 52/48 y 65/35.

La mezcla puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

Catalizadores

Los sistemas catalíticos de metal de transición típicos, los cuales pueden utilizarse para preparar componentes de peso molecular elevado y de peso molecular bajo de la mezcla inventiva, son sistemas catalíticos de Ziegler-Natta, tales como los sistemas catalíticos metálicos mixtos basados en magnesio/titanio, tales como los descritos en la publicación internacional n° WO 2005/052010.

Más específicamente, las presentes composiciones catalíticas comprenden dicloruro de magnesio en el que se soporta una mezcla haluros de metal de grupo 4, especialmente una mezcla de cloruros de titanio, cloruros de circonio y/o cloruros de hafnio, y más preferiblemente una mezcla de cloruros de titanio y cloruros de hafnio. En una realización adicional, la composición catalítica se prepara convenientemente mediante secado por pulverización, y preferiblemente se prepara mediante secado por pulverización de una solución que comprende un compuesto de magnesio, especialmente dicloruro de magnesio, y la mezcla de compuestos de metal de grupo 4, especialmente compuestos que contienen haluro en un diluyente primario, especialmente un diluyente que comprende uno o más alcoholes C2 a C6, y posteriormente la halogenación, preferiblemente cloración, de las partículas sólidas resultantes. Los haluros de metal de transición preferidos son una mezcla de bicloruro de titanio (que puede acomplejarse con $AlCl_3$ si se desea) y tetracloruro de hafnio. Los agentes halogenantes preferidos son haluros de organoaluminio, especialmente cloruros de alquilaluminio, tales como sesquicloruro de etilaluminio ($Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$). Las cantidades relativas de compuesto de magnesio, compuestos de metal de transición y agente halogenante utilizados, así como la identidad del agente halogenante, afectan todos al rendimiento relativo de la composición catalítica resultante.

La proporción molar de compuesto de magnesio a compuestos de metal de transición utilizado preferiblemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,5/1 y 20/1, y más preferiblemente de entre 10/1 y 3/1. La proporción molar de compuesto de titanio a compuesto de hafnio o circonio en las composiciones precursoras de catalizador preferidas preferiblemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 100/1 y 1/20, y más preferiblemente de entre 10/1 y 1/10. Los precursores de catalizador más altamente preferidos comprenden metales magnesio, titanio, circonio y hafnio, en los que la proporción molar, $Mg/Ti/Hf/Zr$, es $x/y/z/z1$, en la que x es un número entre 2 y 20, e y es un número entre 0 y 10, y z y $z1$ son números entre 0 y 10 y la suma de z y $z1$ es superior a cero. Dependiendo de las propiedades deseadas del polímero, el intervalo de x e y , y z y $z1$, puede modificarse para producir diferentes propiedades del polímero para usos finales particulares. Las proporciones preferidas de $(z+z1)/y$ son de 0,5 a 2.

Entre los diluyentes primarios adecuados, utilizados en el procedimiento de secado por pulverización, se incluyen compuestos orgánicos que son capaces de disolver el compuesto de magnesio y los compuestos de metal de transición utilizados para formar la composición de catalizador. Resultan especialmente adecuados, los alcoholes, éteres, (poli)alquilenglicoles, éteres de (poli)alquilenglicol y mezclas de los mismos. Los diluyentes primarios preferidos son alcoholes alifáticos C2 a C6, éteres dialquílicos C2 a C4, éteres cíclicos C4 a C6 y mezclas de los mismos. Los diluyentes primarios más preferidos son etanol, n-propanol, isopropanol y n-butanol, y mezclas de los mismos. Entre los componentes opcionales adicionales de la composición utilizados para formar los precursores de catalizador secados por pulverización se incluyen: A) uno o más cargas o agentes de carga, B) uno o más donantes internos de electrones, y/o C) uno o más compuestos diluyentes secundarios seleccionados del grupo que consiste en siloxanos, polialquilenglicoles, derivados alquil o fenil monoéter o diéter polialquilenglicoles y éteres corona.

Cualquier material finalmente dispersado sólido que es inerte frente a otros componentes del sistema catalítico y posterior polimerización pueden utilizarse como relleno o agente de carga para las presentes composiciones. Deseablemente, la carga proporciona a las partículas secas por pulverización sólidas resultantes volumen y resistencia, para evitar la desintegración de las partículas al formarse y secarse. Las cargas adecuadas pueden ser orgánicas o inorgánicas. Entre los ejemplos se incluyen sílice (especialmente sílice ahumado), nitruro de boro, dióxido de titanio, óxido de cinc y carbonato de calcio. La sílice ahumada hidrofóbica, de superficie modificada, resulta preferida porque proporciona una viscosidad elevada a la suspensión y una buena resistencia a las partículas secas por pulverización. La carga debe encontrarse libre de agua absorbida y deseablemente también ha sido modificada en superficie. La modificación de la superficie, tal como el tratamiento con silano, puede utilizarse para eliminar grupos hidroxilo reactivos u otros grupos funcionales respecto de la carga, aunque esto no es una característica crítica de la invención. La carga no se utiliza para proporcionar un soporte inerte para el depósito de la composición catalítica. Otros agentes de carga/cargas que son solubles en la mezcla de secado por pulverización también pueden utilizarse. Pueden utilizarse interpolímeros de poliestireno-alcohol alílico que son solubles en disolventes alcanol.

Por consiguiente, los materiales con porosidad interna elevada no son de utilización esencial. Las cargas adecuadas deben presentar un tamaño de partícula medio (D_{50}) no superior a 50 μm , preferiblemente no superior a 5 μm . Las cargas preferidas son agregados de partículas primarias más pequeñas, con un tamaño de partícula D_{50} de entre 0,1 y 1,0 μm . Entre los ejemplos se incluyen sílice ahumada, tal como Cabosil, disponible de Cabot Corporation, y Aerosil, disponible de Degussa. Pueden utilizarse varios tipos diferentes de sílices ahumados como cargas; sin embargo, los tipos de superficie modificada, Cab-O-Sil TS-610 y Aerosil R-972 resultan especialmente preferidos. Las cargas que poseen alguna porosidad también pueden utilizarse, con la condición de que el tamaño de partícula medio sea suficientemente pequeño, por ejemplo $D_{50} < 10 \mu m$, y especialmente $\leq 5 \mu m$. Se utiliza suficiente carga para producir una suspensión adecuada para el secado por pulverización, es decir, una mezcla que incluye un diluyente primario que es líquido bajo condiciones atmosféricas normales, aunque resulta fácilmente volatilizado bajo presión reducida o a temperatura elevada, la carga y las cantidades deseadas de los compuestos de metal de transición anteriormente

indicados y dicloruro de magnesio. Deseablemente, la suspensión contiene tal carga en una cantidad de entre 0 por ciento en peso y 15 por ciento en peso, preferiblemente de entre 2,5 por ciento en peso y 10 por ciento en peso. Tras el secado por pulverización, las gotas resultantes producen partículas discretas de catalizador después de la evaporación del diluyente primario. Deseablemente, la cantidad de carga o agente de carga presente en las partículas de catalizador resultantes es una cantidad de entre 0 y 50 por ciento, preferiblemente de entre 10 y 30 por ciento respecto al peso total de la composición. Las partículas de catalizador secas por pulverización producidas de esta manera típicamente presentan un tamaño de partícula D50 de entre 5 y 200 μm , preferiblemente de entre 10 y 30 μm .

Pueden utilizarse compuestos diluyentes secundarios para preparar productos secos por pulverización que muestran propiedades particulares, tales como un tamaño de partícula uniforme, esfericidad de las partículas, una actividad catalítica mejorada y una cantidad reducida de finos. Entre los diluyentes secundarios de polialquilenglicol preferidos se incluyen polietilenglicol, que contiene entre 2 y 5 unidades repetidas de óxido de alquileo. Los siloxanos y éteres corona son diluyentes secundarios particularmente preferidos debido a que pueden proporcionar mejoras en la morfología de las partículas, así como una actividad incrementada en comparación con las reacciones de polimerización llevadas a cabo sin la presencia de tales compuestos de siloxano o éter corona. Entre los siloxanos preferidos se incluyen hexametildisiloxano, hexaetilidisiloxano y hexafenildisiloxano. Entre los éteres corona preferidos se incluyen 18-corona-6-éter y 15-corona-5-éter. El diluyente secundario preferiblemente se encuentra presente en la composición catalítica en una cantidad en el intervalo de entre 0,5 y 10 por ciento, respecto al peso total de la composición catalítica.

Ingredientes opcionales adicionales en la composición que debe secarse por pulverización incluyen agentes antiestáticos, emulsionantes y adyuvantes de procesamiento, que es conocido que resultan útiles en la técnica de secado por pulverización para evitar la aglomeración o fraccionamiento de las partículas.

El secado por pulverización puede resultar afectado por cualquier método de secado por pulverización conocido en la técnica. Un ejemplo de un método de secado por pulverización adecuado comprende atomizar la composición catalítica, opcionalmente con calentamiento, y secar las gotas resultantes. La atomización se lleva a cabo mediante cualquier dispositivo atomizador adecuado para formar gotas discretas que, tras el secado, forman partículas de forma esférica o prácticamente esférica. La atomización se lleva a cabo preferiblemente pasando una suspensión de la composición catalítica por el dispositivo atomizador junto con un gas de secado inerte, es decir, un gas que no es reactivo bajo las condiciones utilizadas durante la atomización y ayuda en la eliminación de los componentes volátiles. Una boquilla atomizadora o un disco de alta velocidad centrífuga puede utilizarse para llevar a cabo la atomización, en la que se forma un spray o dispersión de gotas de la mezcla. El flujo volumétrico de gas de secado, en caso de utilizarse, preferiblemente excede el flujo volumétrico de la suspensión para llevar a cabo la atomización de la suspensión y/o la evaporación del medio líquido. Ordinariamente, el gas de secado puede calentarse hasta temperaturas de hasta 200°C para facilitar la atomización y secado de la suspensión; sin embargo, en el caso de que el flujo volumétrico del gas de secado se mantenga a un nivel muy elevado, resulta posible utilizar temperaturas más bajas. La elección específica de temperatura de entrada del gas de secado dependerá del diseño de los equipos de secado por pulverización y la estabilidad térmica inherente del material que se está secado.

Las presiones de atomización de entre 100 y 1,4 MPa (entre 1 y 200 psig) resultan adecuadas. Alternativamente, la presión reducida en la sección de recuperación de pulverización del secador puede utilizarse para llevar a cabo la formación de partículas sólidas. Algunos ejemplos de métodos de secado por pulverización adecuados para la utilización con la presente composición catalítica incluyen los descritos en los documentos US-A-5.290.745, US-A-5.652.314, US-A-4.376.062, US-A-4.728.705, US-A-5.604.172, US-A-5, 306.350, US-A-4.638, 029 y US-A-5.716.558.

Mediante el ajuste del tamaño de los orificios del atomizador o la velocidad de rotación del disco atomizador utilizado durante el secado por pulverización, resulta posible obtener partículas con el tamaño de partícula medio deseado, por ejemplo de entre 5 y 200 μm . Típicamente, se utiliza un atomizador rotatorio, tal como un Niro FS-10 o FS-15, para proporcionar la estrecha distribución preferida de tamaños de partícula en los sólidos secos finales.

El precursor sólido secado por pulverización se recupera y se halogena con un haluro de organoaluminio con el fin de formar un complejo activo de los haluros de magnesio y metal de transición. La identidad y cantidad del agente halogenante utilizado se selecciona para resultar en una composición catalítica con las propiedades de rendimiento deseadas. Un agente halogenante particularmente preferido es el sequicloruro de etilaluminio. El agente de halogenación se utiliza en cantidades molares, basadas en la cantidad molar medida de compuestos diluyentes alcohol residuales medidos en la composición precursora sólida secada por pulverización, utilizando técnicas analíticas estándares que requieren la disolución de la muestra precursora sólida en medio acuoso. El experto en la materia observará que el contenido de alcohol medido incluirá tanto alcohol libre como cualesquiera alcóxidos que puedan haberse formados mediante reacción de compuesto diluyente con los compuestos de circonio, titanio o hafnio. El agente de halogenación se aplica en una proporción de Cl a residuo alcohol medido de entre 1/1 y 10/1, preferiblemente de entre 1,5/1 y 2,5/1. A proporciones más bajas de agente halogenante, la productividad de catalizador resulta afectada adversamente. A proporciones más elevadas de agente halogenante, la distribución de pesos moleculares de polímero (M_w/M_n) es excesivamente estrecha.

La halogenación se lleva a cabo según técnicas convencionales. Preferiblemente, las partículas de precursor sólidas se suspenden o se forma una suspensión en un medio líquido inerte, habitualmente un líquido hidrocarburo alifático o

aromático, lo más preferiblemente uno o más hidrocarburos C6-50. Los materiales típicos son hexano, disolventes mixtos, tales como Isopra, o aceites minerales, tales como los aceites minerales Kaydol e Hydrobrite, disponibles de Chemtura. A continuación, el agente de halogenación se añade a la mezcla y se deja reaccionar con el precursor durante un tiempo, de un minuto a un día. Después, las partículas sólidas se enjuagan opcionalmente para eliminar el agente halogenante no reaccionado, y se secan o mantienen en un medio líquido hasta la utilización.

En una realización particular, la etapa de halogenación puede llevarse a cabo en línea, con el reactor de polimerización, es decir, llevando a cabo la reacción de halogenación en flujo de pistón, en donde el precursor de catalizador se activa mediante halogenación y la mezcla de reacción se bombea directamente al interior del reactor de polimerización. El aparato, tal como se describe en la patente de EE.UU. 6.617.405, resulta particularmente preferido para la etapa de halogenación "en línea".

La formación de polímeros de olefina se consigue poniendo en contacto uno o más monómeros de olefina polimerizables por adición con la composición catalítica y un cocatalizador activador, espacialmente un compuesto de organoaluminio, especialmente un compuesto de trialquilaluminio. Entre los cocatalizadores preferidos se incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio. El cocatalizador activador se utiliza generalmente en un intervalo en moles de cocatalizador:moles de compuesto de metal de transición de entre 2:1 y 100.000: 1, preferiblemente en el intervalo de entre 5:1 y 10.000: 1, y lo más preferiblemente en el intervalo de entre 5:1 y 100:1.

Al formular la composición catalítica, resulta preferible que el cocatalizador se añada separadamente al contenido del reactor, a la corriente de reciclado del reactor o al monómero o monómeros cargados en el reactor, y no incorporado en las partículas de catalizador *per se*.

La composición catalítica puede utilizarse para cualquier reacción para la que resulten normalmente útiles catalizadores de polimerización de tipo Ziegler-Natta, especialmente polimerizaciones de suspensión, solución, en suspensión (en inglés, 'slurry'), en fase gaseosa, y combinaciones de las mismas. Tales reacciones pueden llevarse a cabo utilizando equipos y condiciones de reacción conocidos, y no se encuentran limitadas a ningún tipo específico de sistema de reacción. Tal polimerización puede llevarse a cabo en un modo por lotes, un modo continuo o cualquier combinación de los mismos. Generalmente, las temperaturas adecuadas de polimerización de olefinas se encuentran comprendidas en el intervalo de entre 0 y 200°C, a presiones atmosférica, subatmosférica o superatmosférica hasta 10 MPa. Resulta generalmente preferido utilizar composiciones de catalizador, en las polimerizaciones, a concentraciones suficientes para proporcionar al menos 0,000001, preferiblemente 0,00001 por ciento en peso, de metal de transición basado en el peso de los monómeros que deben polimerizarse. El límite superior de los porcentajes se determina mediante una combinación de actividad catalítica y economía del procedimiento.

Preferiblemente, la polimerización en fase gaseosa se utiliza a presión superatmosférica en el intervalo de entre 7 kPa y 7 MPa (entre 1 y 1.000 psi), a temperaturas en el intervalo de entre 30°C y 130°C. Los sistemas de reacción en fase gaseosa agitados o en lecho fluidizado resultan particularmente útiles. Generalmente, un procedimiento en lecho fluidizado en fase gaseosa convencional se lleva a cabo pasando una corriente que contiene uno o más monómeros de olefina continuamente por un reactor de lecho fluidizado, bajo condiciones de reacción suficientes para polimerizar el monómero o monómeros, y en presencia de una cantidad eficaz de composición catalítica y un cocatalizador activador, a una velocidad suficiente para mantener un lecho de partículas sólidas en una condición suspendida. Una corriente que contiene monómero no reaccionado se extrae del reactor continuamente, se comprime, se enfría, opcionalmente se condensa total o parcialmente tal como se describe en los documentos US-A-4.543.399, US-A-4.588.790, US-A-5.352.749 y US-A-5.462.999 y se recicla al reactor. El producto se extrae del reactor y se añade monómero de compensación a la corriente de reciclado. Además, puede utilizarse un adyuvante de fluidización, tal como negro de carbono, sílice, arcilla o talco, tal como se describe en el documento US-A-4.994.534. También se describen sistemas de reacción de fase gaseosa adecuados en el documento US-A-5.527.752.

Los procedimientos de polimerización en suspensión o solución pueden utilizar presiones subatmosféricas o superatmosféricas, y temperaturas en el intervalo de entre 40°C y 110°C. Los sistemas de reacción de polimerización en fase líquida útiles son conocidos en la técnica, por ejemplo tal como se describe en los documentos US-A-3.324.095, US-A-5.453.471, US-A-5.527.752, US-A-5.834.571, WO 96/04322 y WO 96/04323. Los sistemas de reacción en fase líquida generalmente comprenden un recipiente reactor al que se añade monómero de olefina, composición de catalizador y cocatalizador y que contiene un medio de reacción líquido para disolver o suspender la poliolefina. El medio de reacción líquido puede consistir en el monómero líquido en masa o un hidrocarburo líquido inerte que no es reactivo bajo las condiciones de polimerización utilizadas.

Aunque tal hidrocarburo líquido inerte no es necesario que funcione como disolvente para la composición de catalizador o el polímero obtenido mediante el procedimiento, habitualmente sirve como disolvente para los monómeros utilizados en la polimerización. Entre los hidrocarburos líquidos inertes utilizados típicamente con este propósito están alcanos tales como propano, butano, isobutano, isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno y tolueno. El contacto reactivo entre el monómero olefina y la composición de catalizador debe mantenerse mediante mezcla constante o agitación. Preferiblemente, el medio de reacción que contiene el producto polímero de olefina y el monómero de olefina no reaccionado se extrae continuamente del reactor. Se separa el producto polímero de olefina y el monómero de olefina no reaccionado se recicla al reactor.

Los catalizadores de la presente invención son capaces de producir polímeros de olefina de un amplio abanico de pesos moleculares. El componente de peso molecular elevado se mezcla uniformemente al nivel molecular con el componente de peso molecular más bajo. Tales resinas son difíciles, si no imposibles, de obtener mediante un procedimiento de mezcla en fundido posterior al reactor. La cola adicional de polímero de peso molecular elevado que resulta de la utilización de las composiciones de catalizador de la invención deseablemente incrementa la resistencia de fusión de la resina, entre otros beneficios.

Estos catalizadores también resultan especialmente útiles al utilizarlos en polimerizaciones en dos etapas, tales como las descritas en los documentos US-A-5.589.539, 5.405.901 y 6.248.831. Las composiciones de catalizador, junto con las condiciones de procesamiento especificadas, pueden utilizarse para obtener resinas de etileno/alfa-olefina de distribución de pesos moleculares ensanchada o multimodal, en las que la cantidad de comonómero incorporada en el polímero en cada reactor es controlable de manera independiente.

Tales procedimientos requieren una composición de catalizador capaz de producir un polímero de peso molecular muy elevado en un reactor y un polímero de peso molecular bajo en un segundo reactor. De esta manera, el catalizador debe ser capaz de producir resina a relaciones de propagación/terminación de cadena muy elevadas en un reactor, y relaciones de propagación/terminación de cadena mucho más bajas en el segundo reactor. Los polímeros resultantes con resistencia de fusión extremadamente elevada resultan útiles para la fabricación de láminas moldeadas, artículos soplados de gran tamaño y productos de tuberías.

Las composiciones de catalizador resultan en polímeros que se caracterizan por una falta general de residuos particulados pequeños (1 a 5 μm (micras)) indeseables que normalmente resultan de la fragmentación de las composiciones de catalizador impregnadas sobre soportes de sílice porosos durante el procedimiento de polimerización. La presencia de estos residuos en el polímero resultante interfiere con determinadas aplicaciones, tales como el hilado de filamento. Tales residuos resultan difíciles de eliminar económicamente del polímero mediante tamizado del fundido o técnica similar post-reactor.

Se entiende que la presente invención se puede operar en ausencia de cualquier componente que no haya sido descrito específicamente. A menos que se indique lo contrario, se encuentra implícito en el contexto o es convencional en la técnica que todas las partes y porcentajes en la presente memoria son en peso.

Estos catalizadores secados por pulverización rinden polímeros con una distribución estrecha de tamaños de partícula y elevada densidad en masa de los gránulos, altamente adecuada para reacciones de polimerización en fase gaseosa.

Polimerización

La nueva composición puede prepararse mediante una diversidad de métodos. Por ejemplo, puede prepararse mediante combinación o mezcla del interpolímero de peso molecular elevado y el interpolímero de peso molecular bajo, o mediante la combinación en fundido de los componentes individualmente fundidos. Alternativamente, puede prepararse in situ, en uno o más reactores de polimerización, incluyendo, aunque sin limitación, una configuración de reactor dual.

En el caso de que la composición de polímero se prepare in situ, en una configuración de reactor dual, el polímero preparado en el primer reactor puede ser el polímero de HMW o el polímero de PMB tal como se ha definido anteriormente. El polímero en el segundo reactor presenta una densidad e índice de flujo de fusión tales que se alcanza la densidad global y el índice de flujo de fusión de la composición. Típicamente, en el caso de que en el primer reactor se prepare un polímero de HMW, en el segundo reactor se utiliza relativamente poco o nada de comonómero, y se utiliza una concentración de hidrógeno relativamente elevada para obtener el índice de flujo de fusión y densidad globales de la composición final. Se describen procedimientos de polimerización similares en el documento WO2004/101674A.

Se prepara una resina basada en polietileno de alta densidad mediante la inserción de etileno en una cadena de alquilo-metal en crecimiento. El peso molecular del material se controla rompiendo la cadena de alquilo-metal en crecimiento. En contraste con otros sistemas catalíticos, el mecanismo dominante de rotura de las cadenas es la reacción de la cadena de alquilo-metal en crecimiento con dihidrógeno, proporcionando un enlace metal-hidruro y un alcano libre (es decir, el polímero libre).

En los catalizadores de Ziegler, tales como el presente, los grupos alcano colgantes (CH_3 , CH_2) son extremadamente raros, a menos que se añada comonómero al reactor y, de esta manera, pueden despreciarse como contribuyentes en el presente caso. De esta manera, la composición de resina es esencialmente una cadena lineal $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. La densidad de la resina es la esperada del plegamiento de una cadena de alcano libre de comonómero sólida dentro de la matriz de polímero formada. El componente de peso molecular bajo muestra una distribución de pesos moleculares que es típica de una resina de Ziegler de elevado índice de fusión. El catalizador se ha utilizado en modo por lotes durante tres horas en el reactor de laboratorio sin ningún cambio detectable de las propiedades del polímero, por lo que la tasa de escisión de la cadena por hidrógeno se ha mantenido esencialmente constante durante la totalidad de su tiempo de residencia en el reactor. El catalizador también se ha utilizado en la fase gaseosa en modo continuo, en donde generó un producto que era igual al producto de laboratorio.

- Al utilizar el catalizador en modo de dos etapas, como segunda etapa de un sistema de dos etapas (condiciones de peso molecular bajo), se preparó una resina de densidad elevada, cuyo peso molecular (η , de esta manera, su índice de fusión) y distribución de pesos moleculares se observaron mediante cromatografía de permeación en gel que eran sustancialmente iguales que si la resina hubiese sido producida en un reactor de etapa única. Esto se debe a que el mecanismo de formación del polímero en el modo Ziegler de densidad elevada presenta grados de libertad muy limitados, tal como se ha comentado anteriormente. La cantidad de resina producida por el catalizador en la etapa de peso molecular bajo es una función de la tasa de descomposición del catalizador, las condiciones de reacción en el segundo reactor y el tiempo de residencia en la etapa de peso molecular bajo. La cantidad se mide como la proporción de material en el segundo reactor a material total presente en el producto final.
- En una configuración de reactor dual preferida, el precursor de catalizador y el cocatalizador se introducen en el primer reactor y la mezcla de polimerización se transfiere al segundo reactor para la polimerización adicional. En lo que se refiere al sistema catalítico, sólo se añade cocatalizador, si se desea, al segundo reactor desde una fuente exterior. Opcionalmente, el precursor de catalizador puede activarse parcialmente antes de la adición al reactor (preferiblemente el primer reactor), seguido de "activación en reactor" adicional por el cocatalizador.
- En la configuración preferida de reactor dual, se prepara en el primer reactor un copolímero de peso molecular relativamente elevado (índice de flujo de fusión). Alternativamente, el copolímero de peso molecular bajo puede prepararse en el primer reactor y el copolímero de peso molecular elevado puede prepararse en el segundo reactor. Para los fines de la presente exposición, el reactor, en el que las condiciones son propicias a la preparación de un polímero de peso molecular elevado, es conocido como el 'reactor de peso molecular elevado'. Alternativamente, el reactor, en el que las condiciones son propicias para preparar un polímero de peso molecular bajo, es conocido como el 'reactor de peso molecular bajo'. Con independencia de qué componente se prepara en primer lugar, la mezcla de polímero y un catalizador activo se transfiere preferiblemente del primer reactor al segundo reactor, mediante un dispositivo interconector, utilizando nitrógeno, o gas de reciclado del segundo reactor, como medio de transferencia.
- Una característica particular de la polimerización de los polímeros inventivos es un nivel generalmente elevado de formación de aglomerados y la formación de "placas" que requieren paradas del reactor para la limpieza. Se cree que esto está causado por la producción de polímero de peso molecular muy elevado, es decir, los polímeros inventivos, que a su vez aparentemente generan niveles muy elevados de voltaje estático dentro del lecho fluidizado. Esto conduce entonces a segregación de partículas hacia las paredes, zonas estancadas y formación de aglomerados o placas. Con el fin de producir eficazmente los polímeros inventivos, un aspecto adicional de la invención es la introducción de un "aditivo de continuidad" (AC) que bloquea esta tendencia a la formación de placas.
- Se desconoce cuál es el método exacto de acción de estos aditivos de continuidad. Basándose en un conjunto de mediciones, aparentemente minimizan la generación de estática; sin embargo, también resulta claro que la simple minimización de estática (es decir, de manera que el voltaje estático en el lecho fluido es prácticamente cero) no resulta suficiente para evitar la formación de aglomerados/placas, ya que el mero cese de la alimentación de aditivo de continuidad (AC), incluso con un voltaje estático mínimo, resulta en la rápida formación de placa y la parada del reactor. De esta manera, otra realización de la invención es la utilización de AC para permitir la producción continua de los polímeros inventivos.
- El aditivo de continuidad generalmente es una mezcla de dos componentes. En una realización, cada compuesto es un compuesto orgánico de peso molecular elevado que contiene funcionalidad hidroxilo o funcionalidad hidroxilo y funcionalidad amina. Los compuestos de CA se utilizan idealmente en forma de sólidos o ceras. En una realización, se introduce la funcionalidad hidroxilo en forma de un compuesto de fórmula $(\text{RCO}_2)_2\text{Al-OH}$, en la que R es un radical hidrocarburo de 13 a 25 carbonos. En una realización, se introduce la funcionalidad amina en forma de un compuesto de fórmula $(\text{R}')_x\text{N}(\text{R}''\text{OH})_y$, en la que R' y R'' son, cada uno independientemente, un radical hidrocarburo (R' presenta 14 a 26 carbonos y R'' presenta 1 a 4 carbonos; $x + y = 3$ y $x = 1$ o 2). Puede utilizarse más de un CA en una polimerización. Ver la solicitud provisional de patente de EE.UU. 61/017986, presentada el 31 de diciembre, 2007, y la solicitud correspondiente de patente PCT (n° 64183A). Los compuestos particularmente preferidos son diestearato de aluminio y AS-990 (una diestearilamina etoxilada disponible comercialmente). En la práctica, el CA debe ser una mezcla 0,5 a 2 a 1 de estos dos componentes y alimentarse directamente al lecho del reactor de polimerización. El método preferido de alimentación de estos componentes es en forma de una suspensión de aceite mineral. La localización preferida para la alimentación de CA es en la parte superior de la placa distribuidora y en el 1/3 inferior del lecho de polimerización, es decir, la región en donde es más probable que se formen placas. Se alimenta al primer reactor una cantidad eficaz de este material, en serie, con el fin de estimular un buen funcionamiento y minimizar la formación de placas y aglomerados.
- La polimerización en cada reactor preferiblemente se lleva a cabo en la fase gaseosa utilizando un procedimiento continuo en lecho fluidizado. En un reactor de lecho fluidizado típico, el lecho habitualmente está constituido de la misma resina granular que debe producirse en el reactor. De esta manera, durante el curso de la polimerización, el lecho comprende partículas de polímero formadas, partículas de polímero en crecimiento, partículas de catalizador fluidizadas por la polimerización y componentes gaseosos modificadores, introducidos con un caudal o velocidad suficiente para causar que las partículas se separen y actúen como un fluido. El gas fluidizante está constituido de la alimentación inicial, alimentación compensatoria y gas de ciclado (reciclado), es decir, comonomeros, y si se desea, modificadores y/o un gas portador inerte.

Un sistema de lecho fluido típico incluye un recipiente de reacción, un lecho, una placa de distribución de gas, tuberías de entrada y salida, un compresor, un refrigerador de gas de ciclado y un sistema de descarga de producto. En el recipiente, en la parte superior del lecho, existe una zona de reducción de velocidad, y en el lecho, una zona de reacción. Ambos se encuentran en la parte superior de la placa de distribución de gas. Un reactor de lecho fluidizado típico se describe adicionalmente en la patente de EE.UU. 4.482.687.

Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno, otras alfa-olefinas gaseosas, e hidrógeno, en caso de utilizarse, preferiblemente se alimentan a la línea de reciclado del reactor, así como las alfa-olefinas líquidas o gaseosas y la solución de cocatalizador. Opcionalmente, el cocatalizador líquido puede alimentarse directamente al lecho fluidizado. El precursor de catalizador parcialmente activado preferiblemente se inyecta en el lecho fluidizado en forma de suspensión en aceite mineral. La activación generalmente se completa en los reactores con el cocatalizador. La composición del producto puede modificarse variando las proporciones molares de los monómeros introducidos en el lecho fluidizado. El producto se descarga continuamente en forma granular o particulada a partir del reactor, a medida que el nivel del lecho crece con la polimerización. La tasa de producción se controla mediante el ajuste de la tasa de alimentación de catalizador y/o las presiones parciales de etileno en ambos reactores.

Un modo preferido es extraer cantidades de lote de producto del primer reactor y transferirlas al segundo reactor utilizando la presión diferencial generada por el sistema de compresión de gas de reciclado. Un sistema similar al descrito en la patente de EE.UU. 4.621.952 resulta particularmente útil.

La presión es aproximadamente igual en el primer y segundo reactores. Dependiendo del método específico utilizado para transferir la mezcla de polímero y catalizador contenido del primer reactor al segundo reactor, la presión del segundo reactor puede ser más elevada o algo más baja que la del primero. En el caso de que la presión del segundo reactor sea más baja, puede utilizarse este diferencial de presión para facilitar la transferencia de la mezcla de polímero-catalizador del Reactor 1 al Reactor 2. En el caso de que la presión del segundo reactor sea más elevada, puede utilizarse el diferencial de presión en el compresor de gas ciclado como la fuerza motriz para desplazar el polímero. La presión, es decir, la presión total en cualquiera de los reactores, puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 1,38 y 3,45 MPa (entre 100 y 600 psig (indicador de libras por pulgada cuadrada)) y preferiblemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 1,86 y 3,10 MPa (entre 270 y 450 psig). La presión parcial de etileno en el primer reactor puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 68,9 y 1.034 MPa (entre 10 y 150 psig) y preferiblemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 138 y 552 MPa (entre 20 y 100 psig) y más preferiblemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 172 y 414 MPa (entre 25 y 90 psig) (68,9, 1.034, 138, 552, 172 y 414 MPa, respectivamente). La presión parcial de etileno en el segundo reactor se fija según la cantidad de copolímero que debe producirse en este reactor, para alcanzar la división apropiada. Se indica que el incremento de la presión parcial de etileno en el primer reactor conduce a un incremento de la presión parcial de etileno en el segundo reactor. El resto hasta el total de la presión lo proporciona la alfa-olefina diferente del etileno y un gas inerte tal como el nitrógeno. Otros hidrocarburos inertes, tal como un agente de condensación inducido, por ejemplo isopentano o hexano, también contribuyen a la presión total en el reactor, según su presión de vapor, bajo la temperatura y presión experimentados en el reactor.

La proporción en moles de hidrógeno:etileno puede ajustarse para controlar los pesos moleculares medios. Las alfa-olefinas (aparte del etileno) pueden encontrarse presentes en una cantidad total de hasta 15 por ciento en peso del copolímero y, en caso de utilizarse, preferiblemente se incluyen en el copolímero en una cantidad total de entre 0,5 y 10 por ciento en peso, o más preferiblemente de entre 0,8 y 4 por ciento en peso, respecto al peso del copolímero.

El tiempo de residencia de la mezcla de reactivos que incluye reactivos gaseosos y líquidos, catalizador y resina en cada lecho fluidizado puede encontrarse comprendido en el intervalo de entre 1 y 12 horas, y preferiblemente se encuentra comprendido en el intervalo de entre 1,5 y 5 horas. Los reactores pueden operarse en el modo condensador, si se desea. El modo condensador se describe en las patentes US n° 4.543.399, n° 4.588.790 y n° 5.352.749.

Aunque las mezclas de polietileno de la presente invención se producen preferiblemente en la fase gaseosa mediante diversos procedimientos a baja presión, la mezcla también puede producirse en la fase líquida en soluciones o suspensiones mediante técnicas convencionales, nuevamente a presiones bajas. Los procedimientos a baja presión típicamente se llevan a cabo a presiones inferiores a 6,89 MPa (1.000 psi), mientras que los procedimientos a presión elevada típicamente se llevan a cabo a presiones superiores a 103 MPa (15.000 psi).

Tal como se ha comentado anteriormente, en un sistema de reactor dual, el componente de peso molecular elevado o el componente de peso molecular bajo pueden prepararse en el primer reactor o en el segundo reactor. Entre los sistemas de múltiples reactores se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, los reactores de lecho fluidizado de dos fases gaseosas en serie, dos reactores de tanque con agitación en serie, dos reactores de bucle en serie, dos esferas o bucles de solución en serie, o una combinación adecuada de dos o más reactores. Para la reacción de interés, se ajustan las cantidades apropiadas de comonomero, las presiones parciales de etileno y las temperaturas, a fin de producir la composición deseada. Tales ajustes pueden ser realizados por el experto en la materia.

Condiciones de operación de reactores de peso molecular elevado

En una realización adecuada para tubos, la temperatura operativa puede encontrarse comprendida en el intervalo de

entre aproximadamente 70°C y 113°C. Para los interpolímeros basados en etileno, la proporción en moles de alfa-olefina a etileno en este reactor puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,005:1 y 0,10:1 y preferiblemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,01:1 y 0,05:1, y lo más preferiblemente, de entre aproximadamente 0,010:1 y 0,035:1. La proporción en moles de hidrógeno (en caso de utilizarse) a etileno en este reactor puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 0,01: 1 y 0,3:1, preferiblemente de entre 0,02 y 0,02:1.

En una realización adecuada para películas sopladas, la temperatura operativa del reactor de peso molecular elevado generalmente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 70°C y 113°C. La temperatura operativa preferiblemente se modifica con la densidad deseada a fin de evitar la pegajosidad del producto en el reactor. La proporción en moles de alfa-olefina a etileno puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 0,005:1 y 0,10:1, preferiblemente en el intervalo de entre 0,01:1 y 0,05:1. La proporción en moles de hidrógeno a etileno puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 0,01:1 y 0,3:1 y preferiblemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,05:1 y 0,25:1.

En una realización adecuada para películas sopladas, la temperatura operativa del reactor de peso molecular elevado generalmente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 70°C y 113°C. La temperatura operativa preferiblemente se modifica con la densidad deseada a fin de evitar la pegajosidad del producto en el reactor. La proporción en moles de alfa-olefina a etileno puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 0,005 y 0,10:1, preferiblemente en el intervalo de entre 0,01: 1 y 0,05:1. La proporción en moles de hidrógeno a etileno puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 0,01:1 y 1:1 y preferiblemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,02:1 y 0,03:1.

Condiciones de operación de reactores de peso molecular bajo

En una realización adecuada para tubos, películas sopladas y moldeo por soplado, la temperatura operativa generalmente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 70°C y 113°C. Para los interpolímeros basados en etileno, la proporción en moles de alfa-olefina a etileno puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre cero y 0,065:1, preferiblemente en el intervalo de entre cero y 0,055:1. La proporción en moles de hidrógeno a etileno puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 0,1:1 y 2:1 y preferiblemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,2:1 y 1,8:1.

El término "cero", anteriormente, se refiere a que no se alimenta comonomero en el reactor de peso molecular bajo. En los sistemas de reacción comerciales, pueden trasladarse cantidades residuales de comonomero al reactor de peso molecular bajo, generalmente en forma de comonomero disuelto en el polímero de peso molecular elevado.

Maximización de la productividad de los catalizadores con maximización simultánea de la proporción de monómeros totales (PMT)

En una realización de la invención, puede utilizarse un esquema de control automatizado que maximiza la productividad del catalizador en múltiples reactores, mediante el ajuste de la tasa de alimentación de catalizador, de manera que el reactor, limitado por su presión de trabajo máxima permisible (PTMP), funciona a la PTMP o a una presión próxima a ella sin necesidad de expulsar monómero del reactor. Se requerirían restricciones adicionales de la presión parcial de etileno en el otro reactor o reactores. Este procedimiento rinde una morfología mejorada de la resina de un modo económico. El esquema puede utilizarse para múltiples reactores o en un único reactor. El procedimiento resulta útil en proyectos que disponen de un tanque que está limitado por la PTMP y presentan un reactivo que, al ser maximizado, rinde mejores propiedades y funciona más eficientemente.

Actualmente se utiliza el maximizador de tasa de producción (MTP) en los reactores UNIPOL™. No hay restricciones integradas para caudal de expulsión o limitaciones de presión total en el esquema. El control de tasa de producción se imbrica en el MTP pero no presenta ninguna limitación del caudal de expulsión o limitaciones de presión total. El carácter único del procedimiento anterior se refiere a la maximización de la productividad del catalizador en un reactor (sea autónomo o como parte de un tren multireactor), mediante el ajuste del caudal de catalizador, de manera que el reactor funciona a la PTMP, o a una presión próxima, del tanque, sin expulsar monómero del reactor. La ventaja de este procedimiento es que el reactor o reactores funcionan bajo condiciones que rinden la morfología deseada de la resina, controlando simultáneamente la expulsión de monómero (mejor económicamente).

Por ejemplo, para dos reactores unidos en serie se alimenta un catalizador de tipo Ziegler-Natta únicamente en el primer reactor, produciendo una resina de peso molecular elevado. Esta resina que contiene catalizador activo residual se transfiere del primer reactor al segundo reactor mediante un sistema de transferencia entre reactores. El segundo reactor típicamente funciona a la PTMP, o a una presión próxima, del recipiente del reactor, y produce un componente de peso molecular bajo que se mezcla íntimamente con el componente de peso molecular elevado, producido en el primer reactor. La morfología de resina más preferible se produce en el caso de que se maximice la presión parcial de etileno en el segundo reactor. Esto se consigue reduciendo la alimentación de catalizador al primer reactor, reduciendo de esta manera el catalizador residual transferido al segundo reactor, dando como resultado una presión parcial incrementada de etileno. La alimentación de catalizador se reduce hasta que la presión parcial de etileno en el segundo reactor es tal que la presión total del reactor es igual o próxima a la PTMP del recipiente de reacción, maximizando de

esta manera la presión parcial de etileno en el reactor, sin expulsar monómero a la antorcha y reduciendo la PMT (proporción de monómero total alimentado a polímero producido).

5 En resumen, esto se refiere a un esquema de control automatizado que maximiza la productividad del catalizador en múltiples reactores mediante el ajuste de la tasa de alimentación de catalizador, de manera que el reactor limitado por su PTMP funciona a la PTMP o a una presión próxima, sin necesidad de expulsar monómero del reactor. Se requerirían restricciones adicionales de la presión parcial de etileno en el otro reactor o reactores. El procedimiento rinde una morfología mejorada de la resina de un modo económico. Tal como se ha comentado anteriormente, el esquema también podría utilizarse en múltiples operaciones de reactor y en una operación de reactor único.

Aditivos

10 Las composiciones inventivas pueden contener uno o más componentes o aditivos adicionales. Entre los componentes adicionales adecuados se incluyen, por ejemplo, otros polímeros, cargas o aditivos, con la condición de que estos componentes adicionales no interfieran negativamente con las propiedades ventajosas deseadas de las composiciones de la invención. Por el contrario, los componentes adicionales se seleccionan de manera que soporten las propiedades ventajosas de una composición inventiva y/o que soporten o potencien la idoneidad particular de la composición para una aplicación deseada. La expresión "otros polímeros", comprendidos en la composición de la invención, se refiere a polímeros que no cumplen las condiciones para ser interpolímero de PME o un interpolímero de PMB, tal como se definen en la presente memoria. Ventajosamente, tales polímeros son compatibles con la composición inventiva.

20 Los componentes adicionales preferidos son no poliméricos. Entre los aditivos se incluyen adyuvantes de procesamiento, neutralizadores de ácidos, estabilizadores de UV, descomponedores hidroperóxido, tiosingeristas, secuestrantes de radicales alquilo, estabilizadores de amina impedida, estabilizadores multifuncionales, fosfitos, antioxidantes, estabilizadores de proceso, desactivadores de metales, aditivos para mejorar la resistencia a la oxidación o al cloro, pigmentos o colorantes, agentes nucleantes, estearatos de ácidos grasos, fluoroelastómeros, agentes que modifican las propiedades de impacto del polímero y combinaciones de los mismos.

25 También pueden añadirse uno o más modificadores de impacto de la composición inventiva, tales como copolímeros basados en etileno y polímeros acrílicos.

Artículos fabricados

30 Las composiciones de la presente invención pueden utilizarse para la fabricación de un artículo conformado, o uno o más componentes de un artículo conformado. Tales artículos pueden ser artículos monocapa o multicapa, que típicamente se obtienen mediante técnicas de conversión conocidas adecuadas, aplicando calor, presión, o una combinación de los mismos, con el fin de obtener el artículo deseado. Entre las técnicas de conversión adecuadas se incluye, por ejemplo, el moldeo por soplado, el moldeo por soplado y coextrusión, el moldeo por inyección-soplado, el moldeo por inyección, el moldeo por inyección y estiramiento, el moldeo por compresión, el conformado por soplado y compresión, rotomoldeo, extrusión, pultrusión, calandrado y termoformado. Entre los artículos conformados que proporcionan la invención se incluyen, por ejemplo, tubos, tambores, botellas, cintas de goteo y tuberías, geomembranas, películas, láminas, fibras, perfiles y artículos moldeados. Entre las películas se incluyen, aunque sin limitarse a ellas, películas sopladas, películas moldeadas y películas biorientadas.

40 Las composiciones según la presente invención resultan particularmente adecuadas para la fabricación de recipientes huecos con un excelente equilibrio de propiedades mecánicas. Además, pueden producirse recipientes ligeros, satisfaciendo simultáneamente los requisitos de rendimiento del recipiente. También puede incorporarse un porcentaje más elevado de reciclado postconsumidor en los recipientes fabricados a partir de las composiciones inventivas sin pérdida de los requisitos de rendimiento del recipiente.

45 Las composiciones según la presente invención también resultan particularmente adecuadas para aplicaciones durables, especialmente tubos, sin necesidad de entrecruzamiento. Los tubos fabricados de una composición inventiva presentan una buena resistencia al descolgamiento. Entre los tubos se incluyen los tubos monocapa, así como los tubos multicapa, incluyendo los tubos de material compuesto multicapa. Típicamente, los tubos de la invención están formados de composiciones inventivas, que contienen además una combinación adecuada de aditivos, tales como, un paquete de aditivos diseñado para aplicaciones de tubos, y/o una o más cargas.

50 En una realización, las composiciones inventivas pueden utilizarse en aplicaciones de polvos (granulados), tales como las aplicaciones que se benefician de la estrecha distribución de tamaños de partícula en las aplicaciones de rotomoldeo, y/o de la mejor dispersión de las mezclas *in situ*.

55 Los tubos monocapa según la presente invención consisten en una capa hecha de una composición según la presente invención y aditivos adecuados típicamente utilizados o adecuados para las aplicaciones de tubos. Tal como se ha comentado anteriormente, entre tales aditivos típicamente se incluyen colorantes y materiales adecuados para la protección del polímero en masa frente a efectos medioambientales adversos específicos, por ejemplo la oxidación durante la extrusión, o la degradación bajo las condiciones de servicio. Entre los aditivos adecuados se incluyen estabilizadores de proceso, antioxidantes, pigmentos, desactivadores de metales, aditivos para mejorar la resistencia

al cloro y los protectores de UV.

Las resinas y composiciones proporcionadas por la presente invención resultan particularmente adecuadas para la utilización en aplicaciones domésticas e industriales de tubos que es necesario que funcionen a temperaturas superiores, por ejemplo, superiores a 40°C, y en particular en el intervalo de superior a 40°C hasta 90°C.

5 Entre tales aplicaciones de tubos se incluyen, por ejemplo, tubos de agua caliente, por ejemplo para fines potables y/o sanitarios y para tubos de calefacción radiante. Tales tubos pueden ser tubos monocapa o multicapa. Los tubos preferidos según la invención cumplen los requisitos de rendimiento, tal como se definen en las normas para los tubos de agua caliente, por ejemplo en la norma ISO 10508 (2006). La resina de polietileno multimodal según la presente invención permite producir tubos que combinan un excelente rendimiento a temperatura elevada, tal como se refleja en, por ejemplo, la excelente resistencia hidrostática a largo plazo a temperaturas más elevadas (muy superiores a 20°C) con buena flexibilidad. La buena flexibilidad facilita la instalación de los tubos. Los tubos pueden producirse sin entrecruzamiento, lo que permite mejorar la economía del procesamiento y la posterior soldadura. Para las aplicaciones de tubos de plástico, el comportamiento de tensión circunferencial (aro) tal como se indica en las normas ISO 9080 (2003) e ISO 1167 (1996) es un requisito importante. El comportamiento a largo plazo o vida útil de los tubos de plástico puede predecirse basándose en los datos y curvas de rotura por fluencia, que establecen la tensión de aro permisible (tensión circunferencial) que puede resistir un tubo sin romperse.

En otra realización, una composición inventiva puede modificarse reológicamente utilizando el acoplamiento de azidas, ajuste de oxígeno y/o otras formas de modificación post-reactor. Las composiciones modificadas reológicamente pueden utilizarse en la fabricación de tubos de transmisión o distribución para agua, gases y otros líquidos o suspensiones, por ejemplo PE 2708, PE4710 y PE-100 (comportamiento de tubo según la norma ASTM D-3350-05, y especialmente tubos con una valoración de rendimiento igual o superior a PE 80. Las composiciones modificadas reológicamente pueden utilizarse para incrementar la vida útil del tubo. Tales tubos pueden formarse mediante extrusión de las composiciones indicadas en la presente memoria mediante cualquier método conveniente. Las patentes US nº 6.204.349, nº 6.191.227, nº 5.908.679, nº 5.683.767, nº 5.417.561 y nº 5.290.498 describen diversos tubos y métodos de fabricación de los tubos que pueden utilizarse en realizaciones de la invención.

Otros artículos fabricados útiles pueden prepararse a partir de las composiciones o composiciones de reología modificada descritos en la presente memoria. Por ejemplo, pueden utilizarse instalaciones de moldeo para formar artículos o piezas fabricadas útiles a partir de las composiciones descritas en la presente memoria, incluyendo diversos procedimientos de moldeo por inyección (p.ej., los descritos en Modern Plastics Encyclopedia/89, publicación de mediados de octubre, 1988, volumen 65, nº 11, páginas 264-268, "Introduction to Injection Molding", de H. Randall Parker y en las páginas 270-271, "Injection Molding Thermoplastics", de Michael W. Green, y procedimientos de moldeo por soplado (p.ej., los descritos en Modern Plastics Encyclopedia/89, publicación de mediados de octubre, 1988, volumen 65, nº 11, páginas 217-218, "Extrusion-Blow Molding", de Christopher Irwin), extrusión de perfiles (es decir, para tubos), calandrado y pultrusión. Las composiciones inventivas también pueden utilizarse para formar fibras, monofilamentos y monocintas.

Las películas y estructuras de película se benefician particularmente de la presente invención y pueden prepararse utilizando técnicas de fabricación de película soplada convencionales u otros procedimientos de orientación, preferiblemente biaxial, tales como marcos de tensamiento o procedimientos de doble burbuja.

Las películas pueden ser monocapa o multicapa. La película preparada utilizando la presente invención también puede coextrusionarse con la otra capa o capas, o la película puede laminarse sobre otra capa o capas en una segunda operación. En el caso de que la película sea una coextrusión de dos o más capas (también descritas por Osborn y Jenkins), la película todavía puede laminarse con capas adicionales de materiales de empaquetamiento, según los demás requisitos físicos de la película final. Las películas monocapa y coextrusionadas también pueden someterse a otras técnicas post-extrusión, tales como el entrecruzamiento inducido por radiación del polímero y un procedimiento de orientación biaxial.

El recubrimiento por extrusión es todavía otra técnica para producir estructuras de película multicapa utilizando las nuevas composiciones descritas en la presente memoria.

Generalmente para una estructura de película multicapa, las nuevas composiciones descritas en la presente memoria comprenden al menos una capa de la estructura total de película multicapa. Las composiciones inventivas también pueden utilizarse para formar películas separadoras de baterías.

Las composiciones de la invención resultan idóneas para la formación de geomembranas, las cuales son esencialmente láminas sintéticas impermeables utilizadas para la contención de líquidos, gases y/o sólidos. Las geomembranas se utilizan para transportar agua, contener agua, cubrir agua y proteger agua mediante la contención de materiales peligrosos. Las geomembranas también se utilizan como barrera hidráulica en procedimientos de purificación y como barrera a los gases. En particular, las geomembranas se utilizan para contener el agua con fines agrícolas y/o para evitar la entrada de contaminantes en una fuente de agua limpia. Una geomembrana puede prepararse mediante sellado, mediante calor u otros medios, películas o láminas formadas a partir de composiciones de poliolefina, junto con una o más juntas solapantes, para crear una lámina ancha y larga con solapamientos

fusionados. También puede formarse una geomembrana a partir de láminas de polímero que se sueldan entre sí en el sitio de uso final, tal como sobre una parcela de terreno agrícola. Las películas y láminas pueden contener múltiples capas de composiciones de polímero coextrusionado. Las poliolefinas pueden coextrusionarse con polímeros polares, tales como poliamidas, alcohol etilén-vinílico y poliésteres.

5 Definiciones

Cualquier intervalo numérico indicado en la presente memoria incluye todos los valores entre el valor inferior y el valor superior, en incrementos de una unidad, con la condición de que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A título de ejemplo, en el caso de que se indique que una propiedad composicional, física o de otro tipo, tal como, por ejemplo, el peso molecular, el índice de fusión, sea de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., se enumeren expresamente en la presente especificación. Para los intervalos que contienen valores que son inferiores a uno, o que contienen números fraccionarios superiores a uno (p.ej., 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1 según resulte apropiado. Para los intervalos que contienen números de una sola cifra inferiores a diez (p.ej., 1 a 5), una unidad se considera típicamente 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más elevado enumerado deben considerarse expresamente indicados en la presente solicitud. Los intervalos numéricos se han indicado, tal como se comenta en la presente memoria, en referencia a densidad, índice de fusión, porcentaje en peso de componente y otras propiedades.

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

El término "interpolímero", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómero. De esta manera, el término genérico interpolímero incluye copolímeros, utilizados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómero, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómero.

La expresión "polímero basado en etileno", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende al menos un porcentaje en moles mayoritario de etileno (respecto a la cantidad total de monómero polimerizado) y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales. Tal como es conocido en la técnica, los monómeros se encuentran presentes en el polímero en forma polimerizada.

La expresión "interpolímero basado en etileno", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende al menos un porcentaje en moles de etileno mayoritario (respecto a la cantidad total de monómero polimerizado) y uno o más comonómeros adicionales.

La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un interpolímero basado en etileno que comprende al menos un porcentaje en moles mayoritario de etileno (respecto a la cantidad total de monómero polimerizado), una α -olefina, y opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

El término "unimodal" tal como se utiliza en la presente memoria en referencia a la DPM global de los ejemplos comparativos o en referencia a la DPM de un componente polímero de la composición inventiva se refiere a que la DPM en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) no muestra sustancialmente múltiples polímeros componente, es decir, sin gibas, hombros o colas, o es sustancialmente discernible en la curva de GPC.

El término "bimodal" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a que la DPM en una curva de GPC muestra dos componentes polímero, en la que un componente polímero puede existir incluso como giba, hombro o cola respecto a la DPM del otro componente polímero.

El término "multimodal" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a que la DPM en una curva de GPC muestra más de dos componentes polímero, en la que un componente polímero puede existir incluso como giba, hombro o cola respecto a la DPM del otro componente polímero.

El término "diferente" tal como se utiliza en referencia a la DPM del componente de PMB y del componente de PME se refiere a que no existe solapamiento sustancial de las dos distribuciones de pesos moleculares correspondientes en la curva de GPC resultante. Es decir, cada distribución de pesos moleculares es suficientemente estrecha y sus pesos moleculares medios son suficientemente diferentes para que la DPM de ambos componentes muestre sustancialmente una línea base en su lado de PME, así como en su lado de PMB.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "modificación de reología" se refiere al cambio en la viscosidad de fusión de un polímero según se determina mediante mediciones de fluencia y EMD (espectroscopía mecánico-dinámica).

La expresión "sustituido inertemente" se refiere a la sustitución con átomos o grupos que no interfieren

indeseablemente con la reacción o reacciones deseadas o con las propiedades deseadas de los polímeros acoplados resultantes.

La expresión "procesamiento de fundido" se utiliza para referirse a cualquier procedimiento en el que el polímero se ablanda o funde, tal como extrusión, peletización, soplado de película y moldeo, termoformado y mezclado en forma de polímero fundido.

El término "extrusor" se utiliza en su sentido más amplio para incluir dispositivos tales como un dispositivo que extruye pellets.

Las expresiones "combinación" o "combinación de polímeros", tal como se utilizan en la presente memoria, se refieren a una combinación de dos o más polímeros. Tal combinación puede ser o no miscible. Tal combinación puede separarse o no en fases. Tal combinación puede contener o no una o más configuraciones de dominios, según se determina mediante microscopía electrónica por transmisión, dispersión de luz, difracción de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

La expresión "homopolímero de polietileno", y expresiones similares, tal como se utilizan en la presente memoria, se refieren a un polímero polimerizado en un reactor en presencia de etileno y en el que no se alimenta comonomero fresco al reactor. Comonomero fresco, tal como es conocido en la técnica, se refiere a una fuente de alimentación de comonomero localizada fuera de un reactor o situada fuera de uno o más reactores operados en serie o en paralelo y en el que el comonomero se alimenta al reactor desde esta fuente de alimentación externa. Se encuentran presentes niveles muy bajos de comonomero, en caso de haber, en el reactor en el que se polimeriza el homopolímero. La proporción típica de comonomero a etileno es de "inferior a 0,001" a 1 (según se determina a partir del nivel mínimo de comonomero detectable mediante cromatografía de gases en línea en el reactor en cuestión).

Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene" y derivados de las mismas no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, se indique específicamente o no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante la utilización de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. En contraste, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier referencia siguiente a cualquier otro componente, etapa o procedimiento, a excepción de aquellos que no resultan esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o indicado específicamente.

Métodos de ensayo

Densidad

Se midió la densidad de la resina mediante el método de desplazamiento de Arquímedes, norma ASTM D 792-00, método B, en isopropanol. Se midieron las probetas dentro de la hora posterior al moldeo, tras el acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23°C durante 8 minutos para conseguir el equilibrio térmico antes de la medición. Las probetas se moldearon por compresión según la norma ASTM D 4703-00, anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y una tasa de enfriamiento de 15°C/min según el procedimiento C. La probeta se enfrió a 45°C en la prensa, con enfriamiento continuo hasta encontrarse "fría al tacto".

Índice de flujo mediante plastómetro de extrusión

Las mediciones de índice de flujo se llevaron a cabo según la norma ASTM D-1238-04, condición 190°C/2,16 kg, condición 190°C/5 kg y condición 190°C/21,6 kg, que se conocen como I_2 , I_5 e I_{21} , respectivamente (polímeros basados en etileno). El índice de flujo es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. De esta manera, a mayor peso molecular, menos índice de flujo, aunque la relación no es lineal. El índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) es la proporción entre el índice (I_{21}) y el índice de flujo (I_2), a menos que se especifique lo contrario.

Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF, por sus siglas en inglés)

Vista general

La mezcla inventiva se caracteriza mediante ATREF (fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura), tal como se describe en, por ejemplo, Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. ed., vol. 20, p. 441 (1982); en la patente de EE.UU. 4.798.081 (Hazlitt et al.); o en la patente de EE.UU. 5.089.321 (Chum et al.), las exposiciones de las cuales se incorporan totalmente como referencia en la presente memoria. Véase también L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 45, 25-37 (1990).

En la técnica de fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (tal como se describe en la patente de EE.UU. 4.798.081), la composición de polímero que debe analizarse se disuelve en disolvente caliente (por ejemplo, 1,2,4-triclorobenceno) y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (por ejemplo granalla de acero inoxidable), reduciendo lentamente la temperatura de la columna. La columna está dotada de (1) un detector de infrarrojos (por ejemplo, un IR-4 de Polymer Char, Valencia, España) o un índice refractivo, y (2) un

detector viscosímetro diferencial (DV, por sus siglas en inglés). A continuación, se genera una curva de cromatograma de ATREF-DV mediante elución de la muestra de polímero cristalizada de la columna incrementando lentamente la temperatura de la misma.

5 La curva de ATREF también se denomina frecuentemente distribución de ramificación de cadenas cortas (SCBD), ya que indica cómo el comonomero (por ejemplo, hexeno) se distribuye en toda la muestra, en el aspecto de que, a medida que se reduce la temperatura de elución, se incrementa el contenido de comonomero. El detector de IR proporciona la concentración de polímero como función de la temperatura, que puede utilizarse para generar la distribución de ramificación de cadenas cortas. El detector viscosímetro diferencial proporciona una estimación del peso molecular medio en viscosidad a cada temperatura de elución (véase la patente de EE.UU. 4.798.081). Las curvas generadas que muestran los datos obtenidos de tanto el detector de IR como el detector viscosímetro diferencial se conocen colectivamente como perfil de solapamiento de ATREF-DV.

10 En la región (70°C-90°C), puede calcularse una pendiente de regresión a partir de $\log(M_v)$ frente a la temperatura de elución, utilizando una técnica de regresión lineal, tal como la disponible en el programa de EXCEL LINEST (Microsoft Corp., Redmond, Washington). La pendiente de regresión también se indica como coeficiente del peso molecular medio en viscosidad (CMV).

15 Se proporciona una descripción más detallada del análisis de fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura-viscosimetría diferencial (ATREF-DV) a continuación.

Determinación del coeficiente de peso molecular medio en viscosidad (CMV) utilizando ATREF-DV

20 Se llevó a cabo el fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura-viscosimetría diferencial, ATREF-DV, en las muestras de polímero utilizando los métodos y aparatos descritos por Wild¹¹ y Hazlitt^{2,3}. La columna se construyó a partir de tubo de acero inoxidable de pared delgada de 0,32 cm x 45,7 cm (1/8" x 18") y se rellenó con granalla de acero inoxidable de 0,06 cm x 0,06 cm (0,023" x 0,023") de Pellets Inc. (Tonawanda, New York). La columna presentaba un volumen intersticial de 1,5 ml.

25 Se utilizó un horno controlado de CG (cromatografía de gases) para generar los perfiles de temperatura. Dos hornos adicionales proporcionaron control térmico a alta temperatura, respectivamente, para la cámara de carga de muestras y una sección de válvulas, que contenía diversas válvulas para dirigir el flujo de disolvente. Estos dos últimos hornos se mantuvieron a 130°C.

30 Tal como se ha comentado anteriormente, la muestra de polímero se disolvió en un disolvente adecuado, tal como 1,2,4-triclorobenceno (que contenía 180 ppm de BHT como antioxidante) para formar una solución de polímero. La concentración inicial de polímero era de 50 a 200 mg en 50 ml (a temperatura ambiente) del 1,2,4-triclorobenceno (TCB), y esta concentración se ajustó para adaptarse a lo agudo de los picos de elución, de manera que no excediese la respuesta máxima de detección de concentración y viscosidad del hardware de recolección de datos. Tales ajustes pueden ser realizados por el experto en la materia.

35 La solución de polímero se depositó sobre la columna de acero inoxidable a una temperatura de la columna de 130°C. Tras depositarla en la columna, se redujo la temperatura de la misma a una tasa constante de -0,1°C/min, hasta una temperatura final de columna de aproximadamente 20°C. A continuación, se incrementó la temperatura de elución a una tasa de 1,0°C/min, de 20°C hasta 122°C. La elución del disolvente también se inició en este momento y el caudal de disolvente (1,2,4-triclorobenceno que contenía 180 ppm de BHT como antioxidante) era de 1,0 ml/min. La elución se dirigió, mediante líneas de transferencia calefactadas, a un primer detector de infrarrojos IR-4⁴, a un segundo detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (LALLS, por sus siglas en inglés) PD2040⁵ y finalmente a un viscosímetro diferencial modelo H502C⁶. Cada detector se mantuvo a una temperatura de 140°C. Se proporcionó un depósito para los residuos de disolvente después de la secuencia de detectores. El control de la temperatura, la secuencia de válvulas y la recolección de datos se llevaron a cabo utilizando software⁸ LabView⁷ en un ordenador personal.

45 Los datos recogidos para cada copolímero, durante cada elución del aparato de ATREF-DV, consistían en la

¹ L. Wild, T.R. Ryle, D.C. Knobloch y I. R. Peat, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol. 20, 441-455 (1982).

² L. Hazlitt y D. Moldovan, patente de EE.UU. 4.798.081, 1989.

³ L. Hazlitt, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia, 45, 25-37 (1990).

⁴ Comercializados por PolymerChar, de Valencia, España.

⁵ Comercializado por Precision Detectors, de Bellingham MA.

⁶ Comercializado por Viscotek, de Houston, Texas.

⁷ Marca comercial de National Instruments, de Austin, TX.

⁸ Escrito bajo contrato con Quantum Automation of Houston, TX.

⁹ A. Degroot et al., Waters International GPC Conference (1998).

¹⁰ Comercializado por Microsoft Corp.

temperatura de elución de la columna [RTD, T_i (°C)], la respuesta de masa o concentración [detector de infrarrojos, IR_i (mv)], la respuesta de viscosidad diferencial [viscosímetro diferencial, DP_i (mv)], la presión de entrada [viscosímetro diferencial, IP_i (mv)] y la respuesta de dispersión de luz [detector de LALLS, LS_i (mv)].

5 Recogidos a intervalos de cinco segundos. Las desviaciones o tiempos de retardo del detector se corrigen en la etapa de procesamiento de los datos. Los diversos detectores se calibran mediante la utilización de polímeros de peso molecular medio en peso y viscosidad intrínseca conocidos⁹. Los datos con resta de la línea base se utilizan en las ecuaciones siguientes, en las que el subíndice i representa un punto de datos arbitrario.

La ecuación 1 muestra la relación entre la viscosidad intrínseca, $[\eta]_0$, y el peso molecular medio en viscosidad, M_v , para el polímero completo. Los valores de K y a son $6,3 \cdot 10^{-4}$ y $0,7$, respectivamente.

10
$$M_v = \left\{ \frac{1}{K} \cdot [\eta]_0 \right\}^{1/a} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

La ecuación 2 describe cómo la viscosidad diferencial, η_i , y la presión de entrada, $P_{i_entrada}$, se utilizan para estimar $[\eta]_{0,i}$ para un punto de datos arbitrario utilizando la concentración, c_i .

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

La ecuación 3 describe cómo calcular el peso molecular medio en viscosidad, $M_{v,i}$.

15
$$M_{v,i} = \left[\frac{1}{K} \cdot \frac{4 \cdot \eta_i}{P_i - 2 \cdot \eta_i} \cdot c_i \right]^{1/a} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Las ecuaciones 4 y 5 describen cómo utilizar las señales del viscosímetro, DP_i y EP_i para estimar la viscosidad diferencial, η_i , y la presión de entrada, $P_{i_entrada}$.

20
$$\eta_i = k_{DP} \cdot DP_i \quad \text{(Ecuación 4)}$$

$$Inlet_P_i = k_{IP} \cdot IP_i \quad \text{(Ecuación 5)}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5 Alternativamente, el viscosímetro puede calibrarse utilizando métodos descritos por el fabricante, y los coeficientes restantes, K_{IR} y K_{LS} , pueden obtenerse tal como se ha indicado anteriormente. Para los fines de la presente invención, sólo se requiere el peso molecular medio en viscosidad, $M_{v,i}$.

10 Tal como se ha comentado anteriormente, los pesos moleculares medios en viscosidad, $M_{v,i}$, y las temperaturas de elución, T_i , se utilizan para calcular el coeficiente de peso molecular medio en viscosidad, CM_v , utilizando una región lineal simple. Este coeficiente es la pendiente de la línea de regresión ($\log(M_v)$ vs. temperatura de elución) utilizando los puntos entre 70°C y 90°C en los datos de ATREF-DV. Los valores del logaritmo de los pesos moleculares medios en viscosidad, $\log M_{v,i}$, se trataron como los valores y, y las temperaturas de elución, T_i , se trataron como los valores x. Tal como se ha comentado anteriormente, la pendiente de regresión puede obtenerse utilizando rutinas disponibles comercialmente, tales como la función LINEST en EXCEL¹⁰.

Propiedades de módulo de flexión y módulo secante

15 Se caracterizó la rigidez de la resina mediante medición del módulo de flexión con una deformación de 5% y módulos secantes con una deformación de 1%, y una velocidad de ensayo de 13 mm/min (0,5 pulgadas/min) según la norma ASTM D 790-99, método B. Las probetas se moldearon por compresión según la norma ASTM D-4703-00, anexo 1, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y una tasa de enfriamiento de 15°C/min según el procedimiento C. La probeta se enfrió a 45°C en la prensa con enfriamiento continuo hasta encontrarse "fría al tacto".

Propiedades de tensión

25 La resistencia a la tracción en el punto de fluencia, elongación en el punto de fluencia, resistencia máxima a la tracción y elongación de ruptura se midieron según la norma ASTM D-638-03 con una velocidad del ensayo de dos pulgadas por minuto. Todas las mediciones se llevaron a cabo a 23°C en especímenes de tipo IV rígidos, que se moldearon por compresión según la norma ASTM D 4703-00, anexo A-1, con un periodo de calentamiento inicial de 5 minutos a aproximadamente 190°C y una tasa de enfriamiento de 15°C/min según el procedimiento C. La probeta se enfrió a 45°C en la prensa, con enfriamiento continuo hasta encontrarse "frío al tacto".

Resistencia al agrietamiento bajo carga ambiental (ESCR, por sus siglas en inglés)

30 La resistencia al agrietamiento bajo carga ambiental (ESCR) se midió según la norma ASTM-D 1693-01, método B, con Igepal CO-630 al 10% o 100% (proveedor: Rhone-Poulec, NJ). Las probetas se moldearon según la norma ASTM D 4703-00, anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y una tasa de enfriamiento de 15°C/min según el procedimiento C. La probeta se enfrió a 45°C en la prensa, con enfriamiento continuo hasta que estuvo "frío al tacto".

35 En el ensayo ESCR, la susceptibilidad de una resina al fallo mecánico por agrietamiento se mide bajo condiciones de deformación constante y en presencia de un agente acelerador del agrietamiento, tal como jabones, agentes humectantes y similares.

40 De acuerdo con la norma ASTM-D 1693-01, método B, se llevaron a cabo mediciones en las probetas entalladas, en una solución acuosa de Igepal CO-630 al 10% en volumen mantenida a 50°C. Se evaluaron diez probetas en cada medición. El valor de ESCR de la resina se informó como F50, el tiempo de fallo al 50% calculado a partir del gráfico de probabilidad.

Finos de polímero

45 La cantidad de finos de polímero en una muestra dada se determinó utilizando el método siguiente: se añadieron 500 gramos de polímero a un juego estándar de tamices que consistía en los tamaños de malla US siguientes: 10, 18, 35, 60, 120, 200 (correspondientes a 2.000 µm, 1.000 µm, 500 µm, 250 µm, 125 µm y 75 µm, respectivamente) y plato. Se utilizó un agitador Rotap o Gradex 2000 para separar las partículas. Los materiales que pasaban a través de un tamiz de malla 120 y quedaban en el plato se clasificaron como finos. Se utilizó la media geométrica para calcular el tamaño de partícula medio (APS).

Densidad aparente

La densidad en masa del polímero se determinó según la norma ASTM D1 895-96.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

5 La temperatura máxima de fusión T_m , el calor de fusión ΔH_m , la temperatura máxima de cristalización T_c y el calor de cristalización ΔH_c , se generaron mediante un aparato de TA Instruments modelo Q1000 DSC, dotado de un sistema accesorio refrigerado de enfriamiento (RCS, por sus siglas en inglés) y un automuestreador. Se utilizó un flujo de gas nitrógeno de purga de 50 ml/min en todo el sistema. La muestra se prensó en una película delgada utilizando una prensa a 175°C y 10,3 MPa (1.500 psi) de presión máxima durante aproximadamente 15 segundos, seguido de enfriamiento al aire hasta la temperatura ambiente a presión atmosférica. A continuación, se recortaron aproximadamente 3 a 10 mg de material en forma de un disco de 6 mm de diámetro utilizando una punzonadora de papel, se pesó con una precisión de 0,001 mg, se introdujo en un plato de aluminio ligero (aprox. 50 mg) y después se cerró por crimpado.

15 Se investigó el comportamiento térmico de la muestra con el perfil de temperaturas siguiente. La muestra se calentó rápidamente a 180°C y se mantuvo isotérmicamente durante 3 minutos a fin de eliminar cualquier historia térmica anterior. A continuación, la muestra se enfrió a -40°C a una tasa de enfriamiento de 10°C/min y se mantuvo a -40°C durante tres minutos. Seguidamente la muestra se calentó a 150°C a una tasa de calentamiento de 10°C/min. Se registraron la curva de enfriamiento y la segunda curva de calentamiento.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

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

25 La recolección de los datos se llevó a cabo utilizando el software Viscotek TriSEC, versión 3, y un gestor de datos Viscotek de 4 canales DM400. El disolvente portador era 1,2,4-triclorobenceno (TCB). El sistema se dotó de un dispositivo de desgasificación de solvente en línea de Polymer Laboratories. El compartimiento de carrusel se operó a 150°C y el compartimiento de la columna se operó a 150°C. Las columnas eran cuatro columnas Mixed-A de 30 cm, 20 μm (micras) de Polymer Laboratories. Las soluciones de polímero de referencia se prepararon en TCB. Las muestras inventivas y comparativas se prepararon en decalina. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 ml de solvente. El solvente cromatográfico (TCB) y el solvente de preparación de muestras (TCB o decalina) contenían 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de solvente se burbujearon con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160°C durante 4 horas. El volumen de inyección era de 200 μl y el caudal era de 1,0 ml/minuto.

35 El juego de columnas preferido es de 20 μm (micras) de tamaño de partícula y gel de porosidad "mixta" para separar adecuadamente las fracciones de peso molecular más elevado según las reivindicaciones.

40 La calibración del juego de columnas de GPC se llevó a cabo con 21 estándares de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares. Los pesos moleculares de los estándares se encontraban comprendidos entre 580 y 8.400.000 g/mol y se dispusieron en 6 mezclas 'cóctel' con al menos diez de separación entre los pesos moleculares individuales.

45 Los pesos moleculares máximos de los estándares de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando la ecuación siguiente (tal como se indica en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): en la que M es el peso molecular, A es un valor indicado de 0,4316 y B es igual a 1,0. Un valor alternativo de A, en la presente memoria denominado "q" o "factor Q", se determinó experimentalmente que era de 0,39. La mejor estimación de "q" se determinó utilizando el peso molecular medio en peso predeterminado de un homopolímero de polietileno lineal amplio ($M_w \sim 115.000$ g/mol, $M_w/M_n - 3,0$). Dicho peso molecular medio en peso se obtuvo de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). El factor de respuesta, $K_{L,S}$, del detector láser se determinó utilizando el valor certificado del peso molecular medio en peso de NIST 1475 (52.000 g/mol). El método para obtener el "factor q" alternativo se describe en mayor detalle posteriormente.

50 Se utilizó un polinomio de orden cuatro para el ajuste de los puntos de calibración equivalentes de polietileno respectivos obtenidos de la ecuación 1A a sus volúmenes de elución observados. Se obtuvo el ajuste polinómico real a fin de relacionar el logaritmo de los pesos moleculares equivalentes de polietileno a los volúmenes de elución observados (y potencias asociadas) para cada estándar de poliestireno.

55 El recuento total de platos del juego de columnas de GPC se llevó a cabo con eicosano (preparado con 0,04 g en 50 mililitros de TCB y disuelto durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de platos y la simetría se midieron

en una inyección de 200 microlitros según las ecuaciones siguientes:

$$\text{Recuento de platos} = 5,54 * (\text{VR en el máximo} / (\text{Anchura de pico a 1/2 de la altura}))^2 \quad (2A),$$

en las que VR es el volumen retenido en mililitros, y la anchura del pico se expresa en mililitros.

$$\begin{aligned} \text{Simetría} &= (\text{Anchura de pico trasero a un décimo de la altura} - \text{VR en el máximo}) / (\text{VR en el máximo} \\ &- \text{Anchura del pico frontal a un décimo de la altura}) \end{aligned} \quad (3A),$$

5 en la que VR es el volumen retenido en mililitros y la anchura del pico se expresan en milímetros.

El recuento de platos para el sistema cromatográfico (basado en eicosano, tal como se ha comentado anteriormente) debe ser superior a 22.000 y la simetría debe ser de 1,00 a 1,12.

10 El enfoque sistemático para la determinación de la desviación de cada detector se implementó de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey et al. (Mourey y Balke, Chromatography Polym. cap. 12, 1992) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. cap. 13, 1992), utilizando datos obtenidos de los tres detectores, analizando simultáneamente el homopolímero de polietileno lineal ancho (115.000 g/mol) y los estándares de poliestireno estrechos. Se utilizó el enfoque sistemático para optimizar la desviación de cada detector, proporcionando resultados de peso molecular tan próximos como resulte posible a los observados al utilizar el método convencional de GPC. La concentración inyectada global, utilizada para determinar el peso molecular y la viscosidad intrínseca, se obtuvo del área infrarroja de la muestra y la calibración de infrarrojo del detector (o constante de masa), del homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol. Se partió de la premisa de que las concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas para eliminar la necesidad de considerar los efectos del 2º coeficiente del virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

20 Los cálculos de Mn, Mw y Mz basados en los resultados de GPC utilizando el detector IR4 (GPC convencional) y la calibración de estándares estrechos se determinaron mediante las ecuaciones siguientes:

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

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})}{\sum_i IR_i} \quad (5A),$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})} \quad (6A)$$

25

$$\text{y}$$

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

30 en las que IR_i y M_{PE,i} son la respuesta corregida para la línea base de IR y el peso molecular de polietileno calibrado convencional para la sección i-ésima de la respuesta de IR, tabla de datos emparejada según volumen de elución. Las ecuaciones 4A, 5A, 6A y 7A se calculan a partir de los polímeros preparados en soluciones de decalina.

El "factor q" indicado anteriormente se obtuvo mediante ajuste de "q" o A en la ecuación 1A hasta que Mw, el peso molecular medio en peso calculado utilizando la ecuación 5A y el polinomio de volumen de retención correspondiente concordasen con el valor determinado independientemente de Mw obtenido de acuerdo con Zimm para el homopolímero de polietileno lineal ancho (115.000 g/mol).

El porcentaje en peso de la fracción de polímero con pesos > 10⁶ g/mol se calculó sumando las respuestas de IR corregidas para la línea base, IR_i, para las secciones de volumen de elución con pesos moleculares calibrados, M_{PE,i}, superiores a 10⁶ g/mol y expresando esta suma parcial como fracción de la suma de todas las respuestas de IR corregidas para la línea base de todas las secciones de volumen de elución. Se utilizó un método similar para calcular el porcentaje en peso de fracciones de polímero con pesos moleculares absolutos > 10⁶ y 10⁷ g/mol. El peso molecular absoluto se calculó utilizando la señal de dispersión de luz laser a 15° y el detector de concentración de IR, M_{PE,i,abs} = K_{LS} * (LS_i) / (IR_i), utilizando la misma constante de calibración K_{LS} que en la ecuación 8A. El juego de datos emparejados de la sección i-ésima de la respuesta de IR y la respuesta LS se ajustaron utilizando la desviación determinada que se comenta en el enfoque sistemático.

- 5
- 10 Además de los cálculos anteriores, también se calculó un juego de Mw, Mz y M_{Z+1} alternativos [Mw (abs), Mz (abs), Mz (BB) y M_{Z+1} (BB)] con el método propuesto por Yau y Gillespie (Yau y Gillespie, Polymer, 42, 8947-8958 (2001)), y se determinaron a partir de las ecuaciones siguientes:

$$\overline{Mw}(abs) = K_{LS} * \frac{\sum_i (LS_i)}{\sum_i (IR_i)} \quad (8A),$$

- 15 donde, K_{LS} = constante de calibración de MW-LS. Tal como se ha explicado anteriormente, el factor de respuesta, K_{LS}, del detector láser se determinó utilizando el valor certificado para el peso molecular medio en peso de NIST 1475 (52.000 g/mol).

$$\overline{Mz}(abs) = \frac{\sum_i IR_i * (LS_i / IR_i)^2}{\sum_i IR_i * (LS_i / IR_i)} \quad (9A),$$

$$\overline{Mz}(BB) = \frac{\sum_i (LS_i * M_{PE,i})}{\sum_i (LS_i)} \quad (10A)$$

y

$$\overline{M_{Z+1}}(BB) = \frac{\sum_i (LS_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (LS_i * M_{PE,i})} \quad (11A),$$

- 20
- donde LS_i es la señal de dispersión de luz (LS) a 15 grados y M_{PE,i} utiliza la ecuación 1A, y la alineación del detector de LS es tal como se ha descrito anteriormente.

- 25 Con el fin de monitorizar las desviaciones durante el tiempo, las cuales pueden contener un componente de elución (causado por cambios cromatográficos) y un componente de caudal (causado por cambios de la bomba), generalmente se utiliza un pico estrecho de elución tardía a modo de "pico marcador de caudal". Por tanto, se estableció un marcador de caudal basándose en un marcador de flujo de decano disuelto en la muestra eluyente preparada en TCB. Este marcador de caudal se utilizó para corregir linealmente el caudal de todas las muestras mediante alineación de los picos de decano. Para las muestras disueltas en decalina, el disolvente decalina proporcionó un pico enorme en la curva de elución que desbordó el detector IR-4; por tanto, no puede utilizarse ningún pico de decano como marcador de caudal. Con el fin de minimizar el efecto causado por el cambio de caudal, se utilizaron las características de flujo del homopolímero de polietileno lineal (115.000 g/mol) preparado en TCB con decano como el marcador de caudal, como características de flujo para las muestras de solución preparadas en decalina analizadas en el mismo carrusel.

35 **Método de expansión del extruido**

- Se utilizaron los ensayos de expansión del extruido para evaluar la expansión media del extruido de una hebra de polímero que salía de la matriz de un extrusor, en un intervalo de tiempo representativo de un procedimiento de fabricación, tal como el procedimiento de moldeado por soplado. Se produjo una hebra de polímero con un reómetro capilar impulsado por pistón (Göttfert Rheograph 2003 dotado de un barril de 12 mm de diámetro y una matriz circular de 1 mm de diámetro de 10 mm de longitud, con un ángulo de entrada de 90°) a tasas de cizalla de 300 s⁻¹ o 1.000 s⁻¹ y a una temperatura de 190°C. El caudal volumétrico de mantuvo constante. La hebra se cortó a una distancia de 4 cm de la salida de la matriz y se inició el temporizador. Tras alcanzar la hebra una longitud total de 27 cm (es decir, una longitud acumulada de 23 cm después de iniciar el temporizador), se detuvo el temporizador. Los materiales de expansión elevada produjeron un extruido más grueso cuya longitud crecía más lentamente que la de materiales de

expansión inferior. El tiempo registrado para que la hebra alcanzase una longitud acumulada de 23 cm se relaciona con la expansión del extruido. Se repitió la medición cinco veces, para incluir la variabilidad de las mediciones, y se proporciona la media. La expansión del extruido en la presente memoria se expresa como el tiempo, t_{1000} segundos, requerido para que el extruido cubra la distancia de 23 cm al extruirlo a una tasa de cizalla de 1.000 s^{-1} y el tiempo t_{300} segundos en el caso de que la tasa de cizalla de la extrusión sea de 300 s^{-1} .

Método del peso de botella

En este método, la expansión de la resina se expresa en términos de peso de botella. Se fabricaron botellas en un extrusor de moldeo por soplado intermitente B-15 mejorado, dotado de un molde de botella cónica. La temperatura de extrusión se mantuvo a 177°C (350°F) y la resina se extruyó a una velocidad de husillo de 75 rpm. Se utilizó un molde de botella cónica, tal como se muestra en la figura 8, para fabricar botellas de 2,2 libras para la medición de la expansión. El hueco de la matriz y el tiempo de formación de precursor (TFP) se mantuvieron constantes. El peso de botella se consideró equivalente al peso de expansión. Con el molde cónico resulta posible llevar a cabo una medición de un solo punto del diámetro del precursor aproximadamente en el punto intermedio entre la parte superior y la parte inferior del precursor.

La resina de moldeo por soplado catalizada por cromo UNIVAL™, DMDA 6200 (densidad: $0,953 \text{ g/cm}^3$, 33 g/10 min l_{21}), disponible comercialmente de Dow Chemical Company), se utilizó como el estándar de peso de botella. Al inicio de la medición de la expansión, se ajustaron las condiciones de la extrusión de manera que en un tiempo de formación de preforma de $2,3 \pm 0,1 \text{ s}$, pudiera formarse una botella recortada de $75 \pm 0,5 \text{ g}$, con un flash más bajo (cola) de dimensión aceptable ($+ 0,25 \text{ cm}$ fuera del molde) producida a partir del control DMDA 6200. Las condiciones de extrusión ajustadas fueron el tamaño de granalla del husillo basculante para fijar la longitud de cola y el hueco de matriz a fin de controlar el peso de la botella recortada. El hueco de matriz y el TFP se mantuvieron constantes, en la configuración determinada con la resina de control DMDA 6200, durante la medición de la expansión de las resinas de ensayo. La resina que debe someterse a ensayo se moldeó por soplado; se ajustó el tamaño de la cola; el peso de la botella recortada se informó como expansión del peso de botella de resina, y el diámetro de la botella aproximadamente en el punto medio se informó como el diámetro de la preforma.

Reología

La muestra se moldeó por compresión en un disco para la medición reológica. Los discos se prepararon prensando las muestras en placas de 3,0 mm de grueso y seguidamente se recortaron en discos de 25 mm de diámetro. El procedimiento de moldeo por compresión fue el siguiente: 177°C (350°F) durante 5 min a 10,3 MPa (1.500 psi) bajo protección de purga de N_2 ; después la caja del molde se transfiere a un horno de temperatura ambiente con purga de N_2 hasta solidificarse la placa de muestra y después se saca la placa de la caja del molde.

Se midió la reología de la resina en el reómetro de modelo ARES-LS de TA Instruments. El ARES es un reómetro de deformación controlada. Un accionador giratorio (servomotor) aplica deformación por cizalla en forma de deformación en una muestra. En respuesta, la muestra genera un momento de torsión, que se mide en el transductor. La deformación y el momento de torsión se utilizan para calcular las propiedades mecánicas dinámicas, tales como el módulo y la viscosidad. Las propiedades viscoelásticas de la muestra se midieron en el fundido utilizando un juego de placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C y como función de la frecuencia variable (intervalo de 500 s^{-1} a $0,01 \text{ s}^{-1}$). Se aplicó una deformación constante pequeña (5%) para garantizar que la medición se encontraba en la región viscoelástica lineal. Se determinó el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), la tangente delta (G''/G') y la viscosidad compleja (η^*) de la resina utilizando el software Rheometrics Orchestrator (versión 6.5.8).

RMN ^{13}C - contenido de comonomero

Se determinó el contenido de comonomero mediante RMN ^{13}C . Las muestras se prepararon mediante la adición de aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno, que era 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm. Se disolvieron las muestras y se homogeneizaron mediante calentamiento del tubo y su contenido a 150°C . Se recogieron los datos utilizando un espectrómetro de 400 MHz Varian Unity Plus o un espectrómetro de 400 MHz JEOL Eclipse correspondiente a una frecuencia de resonancia de ^{13}C de 100,4 MHz. Se seleccionaron los parámetros de adquisición para garantizar la adquisición de datos de ^{13}C cuantitativos en presencia del agente de relajación. Los datos se adquirieron utilizando el desacoplamiento de ^1H controlado, 4.000 transitorios por fichero de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 s, anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de fichero de 65K puntos de datos, con el cabezal de sonda calentado a 130°C .

Se determinó la incorporación de comonomero aplicando la norma ASTM D5017-91 - Método de ensayo estándar para la determinación de la composición de polietileno de densidad baja lineal mediante resonancia magnética nuclear de carbono-13. Las muestras que se prepararon con un catalizador de cromo se analizaron utilizando asignaciones de Brandolini para etileno-hexeno [Brandolini, A. J., Hills, D. D., "NMR Spectra of Polymers and. Polymer Additives," 64 (2000)].

Determinación de volátiles

5 Se determinó el nivel de volátiles totales de las muestras de pellet mediante el método de pérdida de peso, que implica calentar una muestra de 10 g en un horno de vacío, a 100°C, durante una hora. Las mediciones se llevaron a cabo en muestras por duplicado. La pérdida media de peso se informa como porcentaje de volátiles totales presentes en la muestra.

Resistencia de fusión

Se midió la resistencia de fusión a 190°C en el aparato de medida de resistencia de fusión Rheotens modelo 71.97 de acuerdo con las condiciones de operación de este aparato de medida.

Caracterización estructural

10 Se determinó el contenido de vinilo/1.000C y de trans-vinilo/1.000 C según la norma ASTM D-6248-98 y de grupos metilo/1.000 C según la norma ASTM D2238.

PARTE EXPERIMENTAL

Los ejemplos a continuación se proporcionan a fin de ilustrar la presente invención de modo no limitativo. Las proporciones, partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

15 *Polimerización representativa*

20 Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor a escala piloto tal como se describe en la patente de EE.UU. 6.187.866. Se alimentó catalizador únicamente al reactor de peso molecular elevado. También se alimentó cocatalizador y aditivo de continuidad (CA) separadamente al reactor de peso molecular elevado. La alimentación de CA se produjo a una altura del lecho de aproximadamente 30,48 cm sobre el punto de alimentación de catalizador; sin embargo, ésta no es una característica crítica del procedimiento de polimerización. Se mantuvo la tasa de alimentación de CA entre 20 y 50 ppm, respecto a la tasa de producción de polímero, a un nivel suficiente para controlar la formación de lámina.

25 En las polimerizaciones representativas tal como se muestran en las tablas, posteriormente, no se añadió deliberadamente nada de comonomero al reactor de peso molecular bajo; sin embargo, se transfirieron cantidades pequeñas (equivalentes a las disueltas en el polímero; proporción molar de comonomero a etileno inferior a 0,001/1 (cromatografía de fases en línea a reactor)) al reactor de peso molecular bajo. Se alimentó cocatalizador opcional a este reactor de peso molecular bajo. Las condiciones de reacción utilizadas para producir estas muestras de

30 Los ejemplos inventivos resultan adecuados para diversas aplicaciones, incluyendo películas, tubos y artículos sopladados, y en particular, los Ejemplos 1 a 3 y 7 resultan especialmente adecuados para películas y tubos, y los Ejemplos 4 a 6 y 8 a 12 resultan especialmente adecuados para las aplicaciones de moldeo por soplado.

Tabla 1A: condiciones del procedimiento utilizado para producir los Ejemplos 1 a 5

Ejemplo inventivo	1*	2*	3*	4	5
Reactor	PM elevado	PM elevado	PM elevado	PM elevado	PM elevado
Tipo de catalizador	B	B	B	B	B
Condiciones de reacción					
Temp. °C	80	80	80	80	80
Parte C2 Presión, MPa (psi)	0,61 (86,9)	0,55 (79)	0,77 (109,8)	0,52 (74,5)	0,59 (84,5)
Proporción molar H ₂ /C ₂	0,1	0,107	0,127	0,152	0,21
Proporción molar C ₆ /C ₂	0,031	0,031	0,031	0,015	0,026
Alimentación de alquilo	184,7	164	163,4	163,1	152,3
% molar de isopentano	9,4	10	9,3	10,5	10,4
Tipo de cocatalizador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Alimentación de catalizador cm ³ /h	9	9	9	9	9
E.B. Tasa de producción, kg/h (lb/h)	9,48 (20,9)	9,53 (21)	13,5 (29,7)	11,3 (25)	11,3 (25)

ES 2 719 527 T3

Peso del lecho, kg (lb)	35,1 (77,3)	35,1 (77,3)	35,5 (78,3)	35,5 (78,3)	35,24 (77,7)
Tiempo de residencia, h	3,7	3,7	2,6	3,1	3,1
VSG (m/s) (ft/s)	0,55 (1,8)	0,55 (1,8)	0,46 (1,5)	0,40 (1,3)	0,40 (1,3)
Propiedades de la resina de PM elevado					
Índice de flujo, g/10 min I ₂₁	0,48	0,41	0,44	0,26	0,69
Índice de fusión, g/10min I ₅	no determinado	no determinado	0,03	0,02	0,03
Densidad, g/cm ³	0,9306	0,9296	0,9308	0,9328	0,9337
I ₂₁ /I ₅	no determinado	no determinado	15	13	23
Titanio, ppmp	5,9	6,9	7,7	9,5	8,5
Hafnio, ppmp	20,5	23,2	27	33	29,8
Aluminio, ppmp	130,3	136,1	114,6	139	158,8
Al/Ti	39,4	35,2	26,5	26	33,1
Al/Ti de alimentación de alquilo	24,3	20,2	11,5	10,9	18,1
Densidad en masa, kg/m ³ (lb/ft ³)	360,4 (22,5)	347,6 (21,7)	342,8 (21,4)	366,8 (22,9)	410,1 (25,6)
APS, (cm) (in)	0,094 (0,037)	0,109 (0,043)	0,114 (0,045)	0,104 (0,041)	0,071 (0,028)
Finos, % en p, LT malla 120	0,5	0,2	0,2	1,1	0,7
Ejemplo	1*	2*	3*	4	5
Reactor	PM bajo	PM bajo	PM bajo	PM bajo	PM bajo
Condiciones de reacción					
Temp. °C	109,8	109,9	109,9	109,9	109,8
Presión, indicador de MPa (psig)	2,74 (390,7)	2,76 (394,1)	2,75 (393,1)	2,75 (393,4)	2,76 (394,9)
Parte C2 Presión, MPa (psi)	0,69 (98,1)	0,57 (81,7)	0,49 (69,8)	0,72 (102,1)	0,59 (84,2)
Proporción molar H ₂ /C ₂	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Proporción molar C ₆ /C ₂	0	0	0	0	0
VSG (m/s) (ft/s)	0,55 (1,8)	0,55 (1,8)	0,55 (1,8)	0,58 (1,9)	0,55 (1,8)
Equilibrio másico global Tasa de prod.	32,1	23,6	42,9	51,3	40
Propiedades finales de la resina					
Índice de flujo, g/10 min I ₂₁	10,84	8,83	9,85	31,85	31,37
Índice de fusión, g/10 min I ₅	0,40	0,32	0,37	0,99	1,06
Índice de fusión, g/10 min I ₂	0,07	0,06	0,07	0,16	0,20
Densidad, g/cm ³	0,9505	0,9498	0,9502	0,957	0,9544
I ₂₁ /I ₅	27	27	27	32	30
I ₂₁ /I ₂	155	147	141	199	157
Titanio, ppmp	3,2	3,6	3,9	4,2	3,9
Hafnio, ppmp	10,6	11,7	13,4	14,4	14,1
Aluminio, ppmp	116,6	119,5	88,6	85	95,8
Al/Ti	64,2	59,8	40,6	36,1	43,9

ES 2 719 527 T3

Densidad en masa, kg/m ³ (lb/ft ³)	432,5 (27)	419,7 (26,2)	403,7 (25,2)	440,5 (27,5)	485,4 (30,3)
APS, cm (pulgadas)	0,107 (0,042)	0,119 (0,047)	0,130 (0,051)	0,112 (0,044)	0,076 (0,03)
Finos, % en p, LT malla 120	0,7	0,4	0,3	0,9	0,8
División PMB, % según rayos X	54,8	51,6	50,5	44	45,5

* No según la invención

Tabla 1B: condiciones del procedimiento utilizado para producir los Ejemplos 6 a 9

Ejemplo inventivo	6	7*	8*	9
Reactor	PM elevado	PM elevado	PM elevado	PM elevado
Tipo de catalizador	B	A	A	A
Condiciones de reacción				
Temp. °C	80	80	75	80
Parte C2 Presión, MPa (psi)	0,67 (96,1)	0,21 (30,3)	0,35 (49,9)	0,35 (50,1)
Proporción molar H ₂ /C ₂	0,207	0,067	0,121	0,14
Proporción molar C ₆ /C ₂	0,027	0,039	0,04	0,04
Alimentación de alquilo	159	143,6	108,4	106,9
% molar de isopentano	9,8	11,45	14,02	15,83
Tipo de cocatalizador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Alimentación de catalizador, cm ³ /h	9	9	9	9
E.B. Tasa de producción, kg/h (lb/h)	10,2 (22,5)	8,53 (18,8)	7,26 (16)	7,89 (17,4)
Peso del lecho, kg (lb)	35,2 (77,6)	57,5 (126,7)	58,0 (127,9)	57,8 (157,5)
Tiempo de residencia, h	3,5	4,9	5,8	5,4
VSG (m/s) (ft/s)	39,6 (1,3)	57,9 (1,9)	54,9 (1,8)	51,8 (1,7)
Propiedades de la resina de PM elevado				
Índice de flujo, g/10 min I ₂₁	0,58	0,44	0,27	0,45
Índice de fusión, g/10min I ₅	no determinado	no determinado	no determinado	no determinado
Densidad, g/cm ³	0,9327	0,9237	0,9266	0,9285
I ₂₁ /I ₅	no determinado	no determinado	no determinado	no determinado
Titanio, ppmp	10,5	4,3	5,6	5,7
Hafnio, ppmp	35,2	no determinado	no determinado	no determinado
Aluminio, ppmp	147,7	79	90,5	85
Al/Ti	25,1	32,6	28,7	26,7
Al/Ti de alimentación de alquilo	10,1	19,4	15,5	13,5
Densidad en masa, kg/m ³ (lb/ft ³)	410,1 (25,6)	339,6 (21,2)	381,2 (23,8)	403,7 (25,2)
APS, cm (in)	0,074 (0,029)	0,074 (0,029)	0,071 (0,028)	0,069 (0,027)
Finos, % en p, LT malla 120	1	1,4	1,2	1,3

ES 2 719 527 T3

Tabla 1B (continuación): condiciones del procedimiento utilizado para producir los Ejemplos 6 a 9

Ejemplo inventivo	6	7*	8*	9
Reactor	PM bajo	PM bajo	PM bajo	PM bajo
Condiciones de reacción				
Temp. °C	109,8	100	100	100
Presión, indicador de MPa (psig)	2,76 (394,6)	2,76 (394,6)	2,76 (394,3)	2,75 (393,5)
Parte C2 Presión, MPa (psi)	0,55 (78,9)	0,75 (106,6)	0,74 (105,2)	0,74 (105,1)
Proporción molar H2/C2	1,5	1,6	1,6	1,3
Proporción molar C6/C2	0	0	0	0
VSG (m/s) (ft/s)	1,55 (1,8)	0,52 (1,7)	0,52 (1,7)	0,52 (1,7)
Equilibrio másico global	32,8	46,7	65,8	75,7
Tasa de prod.				
Propiedades finales de la resina				
Índice de fluidez, g/10 min I ₂₁	30,28	8,90	14,70	22,80
Índice de fusión, g/10 min I ₅	1,00	0,39	0,55	0,92
Índice de fusión, g/10 min I ₂	0,19	0,08	0,12	0,18
Densidad, g/cm ³	0,9552	0,9444	0,9502	0,9513
I ₂₁ /I ₂	159	111	122	127
I ₂₁ /I ₅	30	23	27	25
Titanio, ppmp	4,6	2,4	2,4	2,5
Hafnio, ppmp	15,7	no determinado	no determinado	no determinado
Aluminio, ppmp	96,8	52,3	48	40,1
Al/Ti	37,6	39,6	36,2	28,4
Densidad en masa, kg/m ³ (lb/ft ³)	490,2 (30,6)	398,9 (24,9)	435,7 (27,2)	466,1 (29,1)
APS, cm (pulgadas)	0,074 (0,029)	0,079 (0,031)	0,084 (0,033)	0,079 (0,031)
Finos, % en p, LT malla 120	1,1	1,8	0,9	0,9
División PME, % según rayos X	43,9	54,5	42	44,3

* No según la invención

Tabla 1C: condiciones de procedimiento utilizadas para producir los Ejemplos inventivos 10 a 12

Ejemplo inventivo	10	11	12
Reactor	PM elevado	PM elevado	PM elevado
Tipo de catalizador	A	A	B
Condiciones de reacción			
Temp. °C	80	80	80
Parte C2 Presión, MPa (psi)	0,35 (50)	0,56 (80)	0,49 (70,1)
Proporción molar H2/C2	0,145	0,149	0,141
Proporción molar C6/C2	0,04	0,012	0,012
Alimentación de alquilo	95,1	299,1	126,7
% molar de isopentano	15,54	0,72	0,69

ES 2 719 527 T3

Tipo de cocatalizador	TEAL	TnHAL	TEAL
Alimentación de catalizador cm ³ /h	9	13	10
E.B. Tasa de producción, kg/h (lb/h)	7,89 (17,4)	12,8 (28,2)	10,2 (22,5)
Peso del lecho, kg (lb)	59,2 (130,5)	55,5 (122,3)	55,4 (122,1)
Tiempo de residencia, h	7,6	4,3	5,4
VSG (m/s) (ft/s)	0,49 (1,6)	0,61 (2)	0,61 (2)
Propiedades de la resina de PM elevado			
Índice de flujo, g/10 min I ₂₁	0,5	1,22	0,76
Índice de fusión, g/10min I ₅	no determinado	no determinado	no determinado
Densidad, g/cm ³	0,9288	0,9359	0,938
I ₂₁ /I ₅	no determinado	no determinado	no determinado
Titanio, ppmp	5,9	3,6	3,3
Hafnio, ppmp	no determinado	no determinado	no determinado
Aluminio, ppmp	76,3	174,4	177,7
Al/Ti	22,9	86,3	96,5
Al/Ti de alimentación de alquilo	7,9	73,1	83,4
Densidad en masa, kg/m ³ (lb/ft ³)	419,7 (26,2)	440,5 (27,5)	445,3 (27,8)
APS, cm (in)	0,064 (0,025)	0,074 (0,029)	0,064 (0,025)
Finos, % en p, LT malla 120	2,8	1,1	0,4
Ejemplo inventivo	10	11	12
Reactor	PM bajo	PM bajo	PM bajo
Condiciones de reacción			
Temp. °C	100	111,9	111,9
Presión, indicador de MPa (psig)	2,75 (392,5)	2,52 (360,5)	2,77 (395,4)
Parte C2 Presión, MPa (psi)	0,63 (90)	0,75 (104,1)	0,87 (124,8)
Proporción molar H ₂ /C ₂	1,1	1,4	1,3
Proporción molar C ₆ /C ₂	0	0	0
VSG (m/s) (ft/s)	0,52 (1,7)	0,55 (1,8)	0,55 (1,8)
Equilibrio másico global Tasa de prod.	46,6		
Propiedades finales de la resina			
Índice de flujo, g/10 min I ₂₁	18,10	26,40	29,40
Índice de fusión, g/10 min I ₅	0,76	1,11	1,30
Índice de fusión, g/10 min I ₂	0,12	0,22	0,27
Densidad, g/cm ³	0,9501	0,9581	0,9584
I ₂₁ /I ₂	151	120	109
I ₂₁ /I ₅	24	24	23
Titanio, ppmp	2,8	1,7	1,5
Hafnio, ppmp	no determinado	no determinado	no determinado
Aluminio, ppmp	57,8	67,6	71,7

Al/Ti	37,3	70,8	87,3
Densidad en masa, lb/ft ³	482,2 (30,1)	519,0 (32,4)	549,4 (34,3)
APS, cm (pulgadas)	0,071 (0,028)	0,071 (0,028)	0,071 (0,028)
Finos, % en p, LT malla 120	1,9	0,9	0,4
División % de PME según rayos X (PME)	46,5	47,2	44,6

5 Se utilizó la tasa de producción de equilibrio energético (E.B.) se utiliza para el control del procedimiento. Es un cálculo basado en principios ingenieriles estándares que utiliza el calor de polimerización conocido del etileno, las pérdidas de calor al medio ambiente estimadas del reactor de polimerización y las composiciones de gases específicas. La "VSG" es la velocidad superficial del gas a través del lecho de polimerización del reactor, medida en pies/segundo.

10 La división proporciona el porcentaje en peso del componente de peso molecular elevado, basado en el peso suma de componente de peso molecular elevado y componente de peso molecular bajo. La división se determina a partir de la fluorescencia de rayos X del análisis de metales residuales de muestras de resina obtenidas de ambos reactores. Debido a que el catalizador se añade únicamente al primer reactor, la reducción de Ti, Hf o Zr residual de primer a segundo reactor permite el cálculo de la fracción producida en el segundo reactor y, por tanto, la división. En estos ejemplos, no se midió el Hf residual por conveniencia. Debido a que las composiciones de catalizadores estaban fijas, el Hf residual puede calcularse simplemente, si se desea, a partir de los niveles de Ti y las composiciones de catalizadores proporcionadas posteriormente.

Preparación de catalizador

15 Se preparó el catalizador utilizando los equipos y métodos descritos en la patente de EE.UU. 6.982.237. Los catalizadores pueden prepararse de acuerdo con las formulaciones no limitativas proporcionadas en la Tabla 2. Pueden prepararse otras composiciones de precursores utilizando otras formulaciones ligeramente modificadas.

Tabla 2: ejemplos de formulaciones de catalizador

Número de catalizador	10	13	15	17	21	23
Descripción	5/1/1/0	5/1/0/1	5/1/0,5/0	5/1/0,5/0,5	5/1/1/0	5/1/0,5/0
Cargas de alimentación, kg						
etanol	17,65	17,6	17,6	17,6	17,6	17,3
MgCl ₂	0,875	0,87	0,886	0,895	0,882	0,895
TiCl ₃ AA	0,35	0,367	0,358	0,374	0,354	0,356
HfCl ₄	0,586	0	0,298	0,299	0,572	0,297
ZrCl ₄	0	0,423	0	0,221	0	0
Cabosil TS-610	1,3	1,3	1,3	1,31	1,3	1,3
Condiciones de secado por pulverización						
Temperatura de entrada, °C	164	160	163	163	162	162
Temperatura de salida, °C	100,7	99	101	101	100,5	100,4
Velocidad del atomizador, %	95	95	90	90	90	90
Caudal de gas, kg/h (lb/h)	229,5 (506)	242,2 (534)	237,7 (524)	237,7 (524)	236,3 (521)	236,3 (521)
Alimentación de suspensión, kg/h (lb, h)	15,4 (34)	14,1 (31)	14,5 (32)	14,5 (32)	14,4 (31,8)	14,7 (32,5)
Rendimiento teórico, kg	4,2	3,9	3,8	4,1	4,1	3,8
% de recuperación	94	89	101	90	91	87
Equilibrio másico						
Proporciones de metales						

ES 2 719 527 T3

Mg/Ti	5,2	4,9	5,2	5	5,2	5,2
Ti/Hf	0,96	-na-	1,9	2	1	1,9
Ti/Zr	NA	1	NA	2	NA	NA
Composición de equilibrio másico						
% en peso de etanol	22 a 26	22 a 26	22 a 26	22 a 26	22 a 26	22 a 26
mmoles de Mg/g	2,2	2,3	2,5	2,3	2,2	2,5
mmoles de Ti/g	0,42	0,47	0,48	0,46	0,43	0,47
mmoles de Al/g	0,14	0,16	0,16	0,15	0,14	0,16
mmoles de Hf/g	0,44	0	0,25	0,23	0,43	0,24
mmoles de Zr/g	0	0,46	0	0,23	0	0

NA = no aplicable

Secado por pulverización

Las formulaciones de catalizador para el secado por pulverización se muestran en la Tabla 3, a continuación. Las cargas de alimentación son en kg, tal como se muestra en la Tabla 3. Las condiciones de secado por pulverización se muestran en la Tabla 4.

5

Tabla 3: catalizadores específicos

Número de muestra	Etanol	MgCl ₂	HfCl ₄	TiCl ₃	Cab-O-Sil TS-610
6-24	17,6	0,886	0,592	0,358	1,88
6-28	17,57	1,321	0,882	0,54	1,92
Análisis de polvos secos (de los polvos secados por pulverización)	% en peso	mm/g	mm/g	mm/g	EASC (g/g añadidos)
6-24 (Cat. A)	22,17	2,02	0,41	0,427	0,794
6-28 (Cat. B)	22,5	2,3	0,48	0,494	0,806

Tabla 4: condiciones de secado por pulverización

Gas de ciclado (kg/h) (lb/h)	T entrada (°C)	T salida (°C)	Tasa de alimentación pph	Atomizador (%)
279 (616) [6-24 (Cat. A)]	160	103,9	35	95
274 (604) [6-28 (Cat. B)]	160	106	35	95

10 Procedimiento de cloración de ejemplo

A continuación, se cloraron precursores de catalizador utilizando sesquicloruro de etilaluminio (EASC, por sus siglas en inglés) como agente clorante, con el objetivo de una proporción de Cl añadido/OEth de aproximadamente 2,0. El procedimiento utilizado para clorar los catalizadores inventivos, utilizados en los experimentos específicos de polimerización descritos anteriormente, se proporciona a continuación. Se produjeron los catalizadores A y B, anteriormente, utilizando un procedimiento de cloración idéntica al descrito posteriormente. Ver la Tabla 5.

15

Tabla 5: cloración ejemplar

Muestra 17	Proporción de metales objetivo	% en peso de Al	% en peso de Hf	% en peso de Mg	% en peso de Si	% en peso de Ti	
	Mg/Ti/Hf/Zr 5/1/0,5/0,5	0,46	4,03	5,54	17	2,13	
	Al, mmol/g	Hf, mmol/g	Mg, mmol/g	Ti, mmol/g	Zr, mmol/g	% de etóxido medido como EtOH	Cloro, mm/g
	0,16	0,23	2,28	0,44	0,22	25,7	6,2

5 En la reacción de cloración se utilizó un recipiente de vidrio de seis litros, dotado de una camisa calefactora y un agitador helicoidal. Se generó algo de presión por los gases producidos durante la etapa de cloración debido a la reacción de alcohol residual con los grupos alquilo del sesquicloruro de etilaluminio.

10 En el tanque de mezcla se cargaron 2.500 ml de aceite mineral HB-380 seco. Se fijó el control de temperatura en 20°C. Se inició el agitador a 50% de su velocidad máxima. A continuación, se cargaron polvos de precursor (600 a 700 gramos) en el reactor y la mezcla se agitó durante 30 minutos para dispersar el precursor. A continuación, se cargó la solución de EASC (disponible como 50% en peso en aceite mineral seco) en el sistema de carga de alquilo. El controlador de presión se fijó en 0,014 MPa en el indicador (2 psig). Se cargó la solución de EASC según la receta, durante aproximadamente un periodo de "10 minutos". Se detenía la adición en caso de excesiva espumación, o si la temperatura se incrementaba a más de 35°C. Se reinició la adición tras cesar el espumado y se redujo la temperatura a menos de 35°C. La mezcla se agitó durante otros 60 minutos. En el caso de que la temperatura no alcanzase 35°C, se incrementaba el punto de ajuste a 35°C durante esta agitación de 60 minutos. Se muestran los resultados en la Tabla 6, a continuación, y la formulación se muestra en la Tabla 7.

Tabla 6

	% en peso de etanol	Cl/OEth	EASC puro, g/g
Precursor-17	26,4	2	0,92

Tabla 7: formulación

Ingrediente	Cantidad objetivo
Aceite mineral (HB380 o Kaydol)	2.500 ml
Precursor- 15	600 g
Solución de EASC al 50% en peso en aceite	1.132 g
Temperatura inicial	20°C
Temperatura máxima durante la adición	35°C
Tiempo de adición	10 minutos
Tiempo de reacción a 35°C	60 minutos
Rendimiento neto	~3.600 g

20 *Aditivo de continuidad (CA)*

El aditivo de continuidad es una mezcla de diestearato de aluminio y AS-990 disponible comercialmente dispersado en aceite mineral, a una carga de 10 por ciento en peso de cada componente. El aceite mineral HB-380 se utiliza típicamente, aunque puede utilizarse como el dispersante cualquier aceite mineral de alta viscosidad, libre de oxígeno y seco.

25 El efecto del aditivo de continuidad es más que simplemente un agente para controlar la generación de estática. Esto se ilustra en la figura 1. Tal como se observa en la figura 1, el efecto del aditivo de continuidad no es sólo de control de la estática, es decir, no es un agente antiestático *per se*, sino un agente que estimula la continuidad del reactor.

Otros factores también afectan a la continuidad del reactor, sin embargo el efecto único del aditivo de continuidad

permite la producción continua de las resinas inventivas, a pesar de la presencia de un componente de peso molecular muy elevado. De esta manera, debe añadirse el aditivo de continuidad, de manera que se mantenga en el primer reactor una concentración superior a 0 ppm. Un exceso de aditivo de continuidad también puede resultar perjudicial para el funcionamiento, en el aspecto de que a niveles elevados será un veneno para el catalizador. Un intervalo adecuado para la alimentación del aditivo de continuidad es de 5 a 100 ppm, basado en la tasa de producción de polímero; una tasa de alimentación especialmente preferida es de 5 a 70 ppm.

Extrusión de fundido

Se produjeron muestras compuestas de gran tamaño de los ejemplos inventivos mediante extrusión del fundido de los polvos de muestra inventivos con antioxidante y neutralizador de catalizador. La extrusión del fundido se llevó a cabo en un extrusor Kobe LCM 100 dotado de rotores EL-2. Los antioxidantes eran 0,02 por ciento en peso de IRGANOX 1010 y 0,06 por ciento en peso de IRGAFOS 168. El neutralizador de ácido era 0,1 por ciento en peso de estearato de calcio. Las condiciones de extrusión típicas eran 180°C de temperatura de ajuste del barril. Los polvos inventivos se alimentaron a temperatura ambiente. La velocidad de husillo del extrusor era típicamente de 220 rpm; la tasa de alimentación de resina: 249,5 kg/h (550 lb/h); la presión de succión de bomba de fundido: 0,049 MPa en el indicador (7 psig) y la posición de la entrada: 10% abierta.

Las propiedades de las muestras inventivas compuestas se proporcionan en las Tablas 8 a 11 y se muestran en las figuras 2 a 6. Las propiedades de las muestras inventivas se comparan con productos disponibles comercialmente.

Los Ejemplos 4 a 6 y 8 a 12 resultan adecuados para la fabricación de artículos extruidos por soplado. El rendimiento del Ejemplo inventivo 11 se comparó ampliamente con las muestras de referencia listadas posteriormente.

UNIVAL™ DMDA 6200 (densidad: 0,953 g/cm³, I₂₁ 33 g/10 min): resina unimodal UCAT™ B-375 catalizada por Cr, producida en el procedimiento en fase gaseosa y disponible comercialmente de Dow Chemical Company.

CONTINUUM™ DMDA 6601 (densidad: 0,954 g/cm³, I₂₁ 27 g/10 min) y CONTINUUM™ DMDA 6620 (densidad: 0,958 g/cm³; I₂₁ 27 g/10 min): resinas bimodales UCAT™-J con catalizador de Ziegler-Natta, producida en el procedimiento en fase gaseosa y disponible comercialmente de Dow Chemical Company.

ExxonMobil HD 9856B (densidad: 0,957 g/cm³, I₂ 0,46 g/10 min): resina bimodal producida mediante el procedimiento de Mitsui en suspensión; disponible comercialmente de ExxonMobil

Equistar ALATHON L5840 (densidad: 0,958 g/cm³; I₂ 0,35 g/10 min): resina bimodal producida mediante el procedimiento de Equistar-Nissan-Maruzen; disponible comercialmente de Equistar.

Las resinas bimodales ofrecen un equilibrio superior de rigidez-robustez y la capacidad de fabricar artículos ligeros sin pérdida de rendimiento. Sin embargo, las resinas bimodales habitualmente presentan una baja expansión y resultan difíciles de fabricar en artículos extruidos por soplado sin cambios en las herramientas y programación avanzada de la preforma. Como resultado de estas dificultades de procesamiento, los artículos fabricados resultantes pueden presentar una distribución de grosores no uniforme, especialmente a lo largo de las líneas de soldadura, causando que fallen prematuramente en los ensayos de propiedades físicas, tales como los ensayos de caída.

Debido a las diferencias de procesamiento, la granza de resina bimodal no puede mezclarse con la granza de resina unimodal catalizada por Cr, resultando en costes adicionales para el productor del artículo fabricado.

Las resinas bimodales disponibles en el mercado presentan una buena procesabilidad o un buen equilibrio de rigidez-ESCR.

La presente invención supera los problemas anteriormente mencionados mediante la oferta de resinas de buena procesabilidad (Tabla 11) y excelente equilibrio de rigidez-ESCR (Tabla 9).

La procesabilidad de la resina se caracteriza en términos de expansión del extruido, medida mediante el método de medición de la expansión del extruido descrito anteriormente y expansión de pieza fabricada caracterizada mediante el peso de botella. Los datos de expansión de peso de botella se ilustran en la figura 5 y en la Tabla 11C. La mejora de procesabilidad también se midió en términos de la mejora de la resistencia de fusión (figura 4) y se caracterizó adicionalmente por mediciones de la viscosidad a baja cizalla (Tabla 11 y figura 3) y mediante determinación de la tangente delta (figura 7).

Las excelentes propiedades de las resinas inventivas se consiguieron mediante un innovador diseño de la arquitectura molecular, caracterizada por la distribución de pesos moleculares ilustrada en la figura 2 y en la Tabla 10; distribución de la ramificación de cadenas cortas determinada mediante ATREF (figura 6) y la incorporación de comonomeros principalmente en la fracción de elevado peso molecular. Las propiedades determinadas mediante ATREF de las muestras comparativas fueron las siguientes: DMDA 6620 presenta una fracción de alta densidad de 87,4%, % de purga es 6,7%, M_v es 86,994 g/mol, SCB M_v es 89,623 g/mol y M_v de purga es 50,388 g/mol; ExxonMobil 9856 presenta una fracción de alta densidad de 78,8%, % de purga de 11,8%, M_v es 73,455 g/mol, M_v SCB es 73,408 g/mol y M_v de purga es 73,803 g/mol; DMDA 6200 presenta una fracción de densidad alta de 79,7%, % de purga es 9,8%, M_v es 66,699 g/mol, M_vSCB es 66,101 g/mol y M_v de purga es 72,150 g/mol.

ES 2 719 527 T3

Tabla 8A: propiedades de las mezclas combinadas - Ejemplos 1 a 5

Propiedades	Unidades	Método	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo 4*	Ejemplo inventivo 5
Densidad	g/m ³	ASTM D792	0,9523	0,9496	0,9518	0,9589	0,9568
I ₂	g/10 min	ASTM 1238	0,06	0,04	0,05	0,14	0,16
I ₅	g/10 min	ASTM 1238	0,29	0,23	0,28	1,16	1,00
I ₂₁	g/10 min	ASTM 1238	11,0	6,9	8,7	30,4	34,6
I ₂₁ /I ₂			183	154	174	218	217
I ₂₁ /I ₅			38	30	31	26	35
Volátiles totales	%	Método de la pérdida de peso	0,044	0,042	0,036	0,130	0,060
IRGANOX 1010	ppm	HPLC	142	145	135	149	142
IRGAFOS 168	ppm	HPLC	675	626	675	727	690
Trans/1.000 carbonos		ASTM D6248	0,012	0,012	0	0,005	0,002
Vinilos/1.000 carbonos		ASTM D6248	0,160	0,133	0,147	0,165	0,138
Metilos/1.000 carbonos		ASTM D2238	no determinado	no determinado	2,69	2,28	2,85
T cristalización	°C	DSC	118,3	117,4	117	118	117,8
ΔH cristalización	J/g	DSC	203	198	197	212	205
T fusión	°C	DSC	131	131,2	132,3	133	132,6
ΔH fusión	J/g	DSC	201	199	197	212	207
Fracción de densidad elevada	%	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	61,2	49,2	48,6	73,3	61,8
Purga	%	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	20,4	22,9	22,2	16,1	23,6
Mv media	g/mol	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	87.433	91.475	89.156	77.661	76.170
MV SCB	g.mol	Fraccionamiento analítico por elución	82.255	84.749	80.604	73.223	69.690

ES 2 719 527 T3

		mediante aumento de temperatura (ATREF)					
Mv de purga	g/mol	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	107.637	114.121	119.127	100.788	97.147

* No según la invención

Tabla 8B: propiedades de las mezclas combinadas - Ejemplos 6 a 9

Propiedades	Unidades	Método	Ejemplo inventivo 6	Ejemplo 7*	Ejemplo inventivo 8	Ejemplo inventivo 9
Densidad	g/m ³	ASTM D792	0,9573	0,9464	0,9526	0,9533
l ₂	g/10 min	ASTM 1238	0,14	0,05	0,08	0,15
l ₅	g/10 min	ASTM 1238	1,04	0,28	0,5	0,81
l ₂₁	g/10 min	ASTM 1238	34,8	9,5	15,2	23,7
l ₂₁ /l ₂			255	194	190	159
l ₂₁ /l ₅			33	34	31	29
Volátiles totales	%	Método de la pérdida de peso	0,091	0,062	0,060	0,079
IRGANOX 1010	ppm	HPLC	154	146	152	148
IRGAFOS 168	ppm	HPLC	784	662	674	723
Trans/1.000 carbonos		ASTM D6248	0,010	0,010	0,011	0,017
Vinilos/1.000 carbonos		ASTM D6248	0,164	0,127	0,123	0,13
Metilos/1.000 carbonos		ASTM D2238	3,00	4,39	3,59	3,43
T cristalización	°C	DSC	118,4	116,8	117,5	117,4
ΔH cristalización	J/g	DSC	212	191	206	203
T fusión	°C	DSC	131,6	131,3	131,7	132,2
ΔH fusión	J/g	DSC	212	191	210	205
% en peso de hexeno	%	RMN ¹³ C	no determinado	2,4	1,8	1,5
Ramas/1.000 carbonos		RMN ¹³ C	no determinado	3,4	2,6	2,3
Fracción de densidad elevada	%	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	52,0	63,8	73,8	72,4
Fracción de purga	%	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura	29,7	10,0	12,3	12,6

ES 2 719 527 T3

		(ATREF)				
M _v media	g/mol	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	84.277	89.909	90.435	75.250
MV SCB	g/mol	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	70.051	88.750	89.827	75.243
Mv de purga	g/mol	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	117.949	100.344	94.772	75.296

* No según la invención

Tabla 8C: propiedades de las mezclas combinadas - Ejemplos 10 a 12

Propiedades	Unidades	Método	Ejemplo inventivo 10	Ejemplo inventivo 11	Ejemplo inventivo 12
Densidad	g/m ³	ASTM D792	0,9523	0,9591	0,9590
l ₂	g/10 min	ASTM 1238	0,11	0,16	0,21
l ₅	g/10 min	ASTM 1238	0,63	no determinado	no determinado
l ₂₁	g/10 min	ASTM 1238	16,5	24,9	32,5
l ₂₁ /l ₂			149	154	156
l ₂₁ /l ₅			26	no determinado	no determinado
Volátiles totales	%	Método de la pérdida de peso	0,048	0,100	0,140
IRGANOX 1010	ppm	HPLC	145	160	152
IRGAFOS 168	ppm	HPLC	649	417	553
Trans/1.000 carbonos		ASTM D6248	0,008	0,001	0,001
Vinilos/1.000 carbonos		ASTM D6248	0,124	0,101	0,104
Metilos/1.000 carbonos		ASTM D2238	2,58	1,67	1,64
T cristalización	°C	DSC	117,1	118,2	118,5
ΔH cristalización	J/g	DSC	199	201	205
T fusión	°C	DSC	132,4	133,9	133,8
ΔH fusión	J/g	DSC	202	200	204
% en peso de hexeno	%	RMN ¹³ C	1,9	no determinado	no determinado
Ramas/1.000 carbonos		RMN ¹³ C	3,2	no determinado	no determinado
Fracción de densidad	%	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de	68,9	82,3	86,1

ES 2 719 527 T3

elevada		temperatura (ATREF)			
Purga	%	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	13,8	9,7	12,4
Mv media	g/mol	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	82.601	71.344	77.206
M _v SCB	g/mol	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	80.051	71.499	75.118
Mv de purga	g/mol	Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF)	98.527	70.090	91.954

Tabla 9A: propiedades mecánicas - serie de bajo índice de flujo (I₂₁) - Ejemplos 1 a 3,7

Propiedades	Unidades	Método	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo 7*
Densidad	g/m ³	ASTM D792	0,9523	0,9496	0,9518	0,9464
I ₂	g/10 min	ASTM 1238	0,06	0,04	0,05	0,05
I ₅	g/10 min	ASTM 1238	0,29	0,23	0,28	0,28
I ₂₁	g/10 min	ASTM 1238	11,0	6,9	8,7	9,5
I ₂₁ /I ₂		ASTM 1238	183	154	174	194
I ₂₁ /I ₅		ASTM 1238	38	30	31	34
ESCR F ₅₀ (Igepal al 10%, entallado)	h	ASTM D1693-B	>1.000	>1.000	>1.000	>1.000
Impacto de tracción	kPa (ft*lb/in ²)	ASTM B1822	1923,6 (279)	2192,5 (318)	1985,7 (288)	2082,2 (302)
Módulo secante 1%	mPa (psi)	ASTM D790-B	1096,1 (156.590)	1045,2 (149.309)	1077,9 (153.980)	985,9 (140.839)
Módulo de flexión	mPa (psi)	ASTM D790-B	1309,2 (187.029)	1230,7 (175.813)	1265,9 (180.841)	1226,1 (175.158)
Resistencia a la tracción máxima	mPa (psi)	ASTM 638	33,6 (4.793)	35,2 (5.022)	36,1 (5.150)	34,5 (4.929)
Elongación de rotura	%	ASTM 638	786	778	790	658
Límite de elasticidad	mPa (psi)	ASTM 638	22,7 (3.242)	21,0 (3.002)	24,6 (3.514)	20,5 (2.931)
Deformación elástica	%	ASTM 638	3,5	3,6	4,5	3,5

* No según la invención

Tabla 9B: propiedades mecánicas - serie de índice de flujo elevado (I₂₁) - Ejemplos inventivos 4-6, 8-10.

Propiedades	Unidades	Método	Ejemplo inventivo 4	Ejemplo inventivo 5	Ejemplo inventivo 6	Ejemplo inventivo 8	Ejemplo inventivo 9	Ejemplo inventivo 10
Densidad	g/m ³	ASTM D792	0,9589	0,9568	0,9573	0,9526	0,9533	0,9523
I ₂	g/10 min	ASTM 1238	0,14	0,16	0,14	0,08	0,15	0,11
I ₅	g/10 min	ASTM 1238	1,16	1	1,04	0,5	0,81	0,63
I ₂₁	g/10 min	ASTM 1238	30,4	34,6	34,8	15,2	23,7	16,5
I ₂₁ /I ₂		ASTM 1238	218	217	255	190	159	149
I ₂₁ /I ₅		ASTM 1238	26	35	33	31	29	26
t _{300 av}	s	Expansión del extruido	19,5	20,2	19,8	22,3	21,6	22,0
t _{1000 av}	s	Expansión del extruido	7,1	7,2	7,1	7,6	7,8	7,7
ESCR F ₅₀ (Igepal al 10%, entallado)	h	ASTM D-1693-B	>1.000	>1.000	>1.000	>1.000	>1.000	>1.000
Impacto de tracción	kPa (ft*lb/in ²)	ASTM B1822	537,8 (78)	848,1 (123)	937,7 (136)	1875,4 (272)	1558,2 (226)	1606,5 (133)
Módulo secante 1%	mPa (psi)	ASTM D790-B	1452,8 (207.535)	1301,4 (185.909)	1334,3 (190.616)	1135,7 (162.246)	1170,6 (167.221)	1180,3 (168.614)
Módulo de flexión	mPa (psi)	ASTM D790-B	1752,8 (250.405)	1597,3 (228.182)	1570,8 (224.395)	1413,5 (201.930)	1456,0 (208.004)	1416,7 (202.392)
Resistencia a la tracción máxima	mPa (psi)	ASTM 638	21,02 (2.994)	25,4 (3.626)	19,9 (2.847)	32,6 (4.653)	31,1 (4.444)	35,2 (5.030)
Elongación de rotura	%	ASTM 638	695	779	756	722	773	834
Límite de elasticidad	mPa (psi)	ASTM 638	27,0 (3.854)	25,2 (3.661)	24,6 (3.510)	22,8 (3.257)	22,9 (3.267)	24,5 (3.493)
Deformación elástica	%	ASTM 638	3,8	2,8	3,7	3,1	3,4	4,5

Tabla 9C: propiedades mecánicas - serie de índice de flujo elevado (I₂₁) - Ejemplos inventivos 11-12 y Ejemplos comparativos.

Propiedades	Unidades	Método	Ejemplo inventivo 11	Ejemplo inventivo 12	Referencia Dow DMDA 6200	Referencia Dow DMDA 6601	Referencia Dow DMDA 6620	Referencia Exxon Mobil 9856B	Referencia Equistar 5840
Densidad	g/m ³	ASTM D792	0,9591	0,9590	a 0,9541	b 0,955	b 0,9591	c 0,9575	d 0,9598
I ₂	g/10 min	ASTM 1238	0,16	0,21	0,38	0,29	0,33	0,47	0,33
I ₂₁	g/10 min	ASTM 1238	24,9	32,5	33,0	28,8	27,1	43,1	40,4
I ₂₁ /I ₂		ASTM 1238	154	156	87	97	83	92	123
ESCR F ₅₀ (Igepal al 10%, entallado)	h	ASTM D-1693-B	439	507	24	>1.000	194	128	50
Impacto de tracción	kPa (ft*lb/in ²)	ASTM B1822	875,6 (127)	827,4 (120)	565,4 (82)	1496,2 (217)	1227,3 (178)	737,7 (107)	586,1 (85)
Módulo secante 1 %	mPa (psi)	ASTM D790-B	1409,6 (201.369)	1408,8 (201.260)	1126,6 (160.939)	1256,0 (179.423)	1438,0 (205.421)	1307,7 (186.813)	1398,5 (199.781)
Módulo de flexión	mPa (psi)	ASTM D790-B	1714,4 (244.912)	1713,6 (244.806)	1333,7 (190.527)	1512,9 (216.123)	1667,4 (238.203)	1547,6 (221.086)	1629,0 (232.709)
Resistencia a la tracción máxima	mPa (psi)	ASTM 638	22,1 (3.159)	24,0 (3.422)	29,9 (4.276)	32,6 (4.663)	28,9 (4.135)	28,5 (4.077)	22,3 (3.185)
Elongación de rotura	%	ASTM 638	878	726	943	764	783	845	847
Límite de elasticidad	mPa (psi)	ASTM 638	25,8 (3.682)	24,1 (3.449)	24,5 (3.493)	24,3 (3.471)	26,4 (3.777)	26,0 (3.707)	27,9 (3.986)
Deformación elástica	%	ASTM 638	5,1	4,5	3,7	3,7	3,7	3,2	3

a: UCAT™ B (catalizador de cromo) / polimerización en fase gaseosa
b: UCAT™ J (catalizador de Ziegler-Natta) / polimerización en fase gaseosa
c: Exxon Mobil - procedimiento de Mitsui y d: Equistar - procedimiento de Nissan-Maruzen

Tabla 10A: datos de pesos moleculares Ejemplos 1-10

Propiedad	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo inventivo 4	Ejemplo inventivo 5	Ejemplo inventivo 6	Ejemplo 7*	Ejemplo inventivo 8	Ejemplo inventivo 9	Ejemplo inventivo 10
GPC convencional										
Mn	13.000	13.870	13.710	9.090	11.280	10.830	13.840	11.320	12.310	13.420
Mw	222.600	243.900	234.970	204.170	210.710	203.870	225.850	208.140	198.270	212.150
Mz	996.400	1.038.300	1.041.800	1.104.500	1.088.600	1.055.700	967.900	966.600	1.010.000	1.051.600
Mw/Mn	17,1	17,6	17,1	22,5	18,7	18,8	16,3	18,4	16,1	15,8
Fracción de % en peso de polímero con Mw > 10 ⁶ g/mol	5,1	5,9	5,7	5,3	5,4	5,1	5,0	4,8	4,6	5,1
GPC-dispersión de luz (LS)										
Mn	22.806	15.443	25.482	16.548	18.195	35.374	19.042	10.696	14.092	18.151
Mw(Abs)	470.320	512.330	636.670	739.640	722.840	692.760	446.350	408.810	450.490	449.000
Mz(BB)	1.905.900	1.770.700	2.087.000	1.963.300	1.855.800	2.241.100	1.449.400	1.442.600	1.518.400	1.504.200
Mz (Abs)	18.168.800	9.315.200	15.577.700	23.146.700	12.066.500	28.698.100	4.025.800	3.688.100	4.821.300	3.673.600
Mz+1(BB)	5.688.600	4.623.100	6.509.800	4.916.500	4.279.800	7.045.200	2.264.900	2.228.800	2.303.100	2.292.900
Mw(Abs)/Mn(Conv)	36,2	36,9	46,4	81,4	64,1	64,0	32,3	36,1	36,6	33,5
Mz(Abs)/Mw(Abs)	38,6	18,2	24,5	31,3	16,7	41,4	9,0	9,0	10,7	8,2
Mz+1(BB)/Mw(Abs)	12,1	9,0	10,2	6,6	5,9	10,2	5,1	5,5	5,1	5,1
Fracción de % en peso de polímero con Mw > 10 ⁶ g/mol	7,63	8,80	9,68	10,32	10,21	9,72	7,66	7,42	7,31	7,71
Fracción de % en peso de polímero con Mw > 10 ⁷ g/mol	0,41	0,27	0,36	1,06	0,67	0,71	0,23	0,13	0,33	0,17
* No según la invención										

Tabla 10B: datos de pesos moleculares - Ejemplo inventivo 11 y Ejemplos comparativos

Propiedad	Ejemplo inventivo 11	Referencia Dow DMDA 6620	Referencia Exxon Mobil 9856B	Referencia Dow DMDA 6200
GPC convencional				
Mn	9.770	10.010	9.930	11.010
Mw	235.680	154.060	159.790	108.530
Mz	2.329.300	946.400	1.151.700	694.600
Mw/Mn	24,1	15,4	16,1	9,9
Fracción de % en peso de polímero con peso molecular > 10 ⁶ g/mol	5,7	2,6	3,4	1,2
GPC-dispersión de luz (LS)	6.940	16.772	9.176	12.763
Mn	587.020	197.860	434.920	129.790
Mw(Abs)	2.141.500	1.060.600	1.538.100	851.800
Mz(BB)	8.784.100	1.496.100	6.785.500	852.200
Mz(Abs)	6.033.300	2.910.200	2.980.400	4.160.900
Mz+1(BB)	60,1	19,8	43,8	11,8
Mw(Abs)/Mn(Conv)	15,0	7,6	15,6	6,6
Mz(Abs)/Mw(Abs)	10,3	14,7	6,9	32,1
Mz+1(BB)/Mw(Abs)	9,04	3,75	6,77	1,67
Fracción de % en peso de polímero con peso molecular > 10 ⁶ g/mol	1,54	0,01	0,65	0,00
Fracción de % en peso de polímero con peso molecular > 10 ⁷ g/mol	6.940	16.772	9.176	12.763

Polimerizaciones representativas del componente de peso molecular elevado tal como se muestra en la Tabla 10C, posteriormente.

- 5 Las propiedades reológicas y de expansión de los ejemplos inventivos y comparativos se muestran en las Tablas 11A y 11B. Las propiedades de expansión mediante el método de peso de botella cónica de los ejemplos inventivos y comparativos se muestran en la Tabla 11C.

Tabla 10C: datos de pesos moleculares - componente de peso molecular elevado de combinaciones inventivas

Muestra	Componente de PME inventivo nº 13	Componente de PME inventivo nº 14	Componente de PME inventivo nº 15	Componente de PME inventivo nº 16	Componente de PME inventivo nº 17
I ₂₁ (10 min/g)	0,8	1,23	0,39	0,55	0,50
Densidad, g/cm ³	0,9389	0,9429	0,9391	0,9371	0,9374
GPC convencional					
Mn	37.360	45.600	57.110	54.270	46.770
Mw	496.100	337.560	444.740	433.020	413.200
Mz	6.545.300	1.377.000	1.613.500	1.598.900	1.553.400
Mw/Mn	13,3	7,4	7,8	8,0	8,8
GPC-dispersión de luz (LS)					
Mn	47.799	54.911	73.972	69.798	57.547

ES 2 719 527 T3

Mw(Abs)	579.970	607.050	855.610	842.520	818.380
Mz(BB)	2.808.800	1.564.400	1.718.800	1.741.600	1.751.200
Mz (Abs)	4.337.400	3.779.200	4.822.800	4.947.800	5.268.200
Mz+1(BB)	no determinado	2.583.500	2.866.800	2.878.900	2.885.000
Mw(Abs) / Mn(Conv)	15,5	13,3	15,0	15,5	17,5
Mz(Abs) / Mw(Abs)	7,5	6,2	5,6	5,9	6,4
Mz+1(BB) / Mw(Abs)	no determinado	4,26	3,35	3,42	3,53

Tabla 11A: propiedades reológicas y de expansión - Ejemplos 1-3 y 7

Nº de muestra	Ej. 1*	Ej. 2 *	Ej. 3*	Ej. 7*
l_2 (g/10 min)	0,06	0,04	0,05	0,05
l_5 (g/10 min)	0,29	0,23	0,28	0,28
l_{21} (g/10 min)	11	6,9	8,7	9,5
Expansión del extruido t_{300} (s)	20,6	20,1	20,5	20,8
Expansión del extruido t_{1000} (s)	6,6	6,7	6,9	6,7
Eta^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)	191.971	199.473	196.221	176.721
Eta^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ / Eta^* a 200 s^{-1}	151	140	152	126
tan delta a $0,02 \text{ s}^{-1}$	1,37	1,41	1,33	1,45
tan delta a $0,02 \text{ s}^{-1}$ /tan delta a 200 s^{-1}	2,87	3,00	2,73	3,02

* No según la invención

Tabla 11B: propiedades reológicas y de expansión - Ejemplos 4-6, 8-12 y Ejemplos comparativos

Nº de muestra	l_2 (g/10 min)	l_{21} (g/10 min)	Expansión del extruido t_{300} (s)	Expansión del extruido t_{1000} (s)	Eta^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)	Eta^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ / Eta^* a 200 s^{-1}	tan delta a $0,02 \text{ s}^{-1}$	tan delta a $0,02 \text{ s}^{-1}$ /tan delta a 200 s^{-1}
Ejemplo 8*	0,08	15,2	22,3	7,6	173867	158	1,34	2,69
Ejemplo inventivo 10	0,11	16,5	22,0	7,7	130172	121	1,52	2,72
Ejemplo inventivo 9	0,15	23,7	21,6	7,8	111324	118	1,56	2,80
Ejemplo inventivo 4	0,14	30,4	19,5	7,1	117212	141	1,44	2,75
Ejemplo inventivo 5	0,16	34,6	20,2	7,2	94981	107	1,63	2,88
Ejemplo inventivo 6	0,14	34,8	19,8	7,1	105547	121	1,54	2,79
Ejemplo inventivo 11	0,16	24,9	20,6	7,2	88413	94	1,76	3,09
Ejemplo inventivo 12	0,21	32,5	20,5	7,2	70468	77	1,96	3,33
Referencia DMDA 6200	0,38	33,0	21,7	7,0	58357	72	1,78	2,48

ES 2 719 527 T3

Referencia DMDA 6601	0,29	28,8	16,1	5,6	46118	46	3,55	6,23
Referencia DMDA 6620	0,33	27,1	17,1	5,8	42636	41	4,06	7,17
Referencia Exxon Mobil 9856B	0,47	43,1	17,8	6,2	32606	38	2,92	4,34
Referencia Equistar 5840	0,33	40,4	21,6	6,9	64702	80	1,27	1,74

* No según la invención

Tabla 11C: propiedades de expansión mediante el método de peso de botella cónica - Ejemplos 4-6, 8-12 y Ejemplos comparativos

Nº de muestra	Peso de botella		Diámetro de preforma	
	(g)	(in)	(in)	(cm)
Ejemplo 8*	74,2	2,51	2,51	6,37
Ejemplo inventivo 10	83,3	2,56	2,56	6,50
Ejemplo inventivo 9	88,0	2,64	2,64	6,69
Ejemplo inventivo 4	88,0	2,64	2,64	6,71
Ejemplo inventivo 5	84,2	2,47	2,47	6,29
Ejemplo inventivo 6	83,4	2,55	2,55	6,47
Ejemplo inventivo 11	77,8	2,58	2,58	6,55
Ejemplo inventivo 12	76,7	2,58	2,58	6,55
Referencia Dow DMDA 6200	74,8	2,45	2,45	6,22
Referencia Dow DMDA 6601	62,3	2,31	2,31	5,87
Referencia Dow DMDA 6620	61,0	2,40	2,40	6,10
Referencia Exxon Mobil 9856B	69,0	2,40	2,40	6,10
Referencia Equistar 5840	72,0	2,40	2,40	6,10

* No según la invención

- 5 También se evaluó la procesabilidad de las resinas inventivas en equipos de extrusión por soplado de rueda de máquina Graham continua de gran escala y transportable Uniloy 350-R2

10 El rendimiento de la extrusión por soplado de la resina se evaluó en la línea de soplado Uniloy en una botella de leche estándar de 3,8 litros (1 galón) con un asa y en la línea de soplado de rueda de máquina Graham en una botella de 1,9 litros (64 oz) con asa. Las resinas inventivas eran muy sencillas de procesar y se fabricaron fácilmente botellas con excelente pinza. La ventana de operación del procedimiento era más estrecha para las resinas bimodales de referencia DMDA 6620, DMDA 6601 y Exxon Mobil 9856B. Las botellas fabricadas a partir de estas resinas de referencia tenían orificios en la zona del asa. También se demostró que las resinas inventivas presentan potencial para producir botellas ligeras. El superior equilibrio rigidez-ESCR permite incorporar un porcentaje más alto de reciclado post-consumidor en los artículos soplados, cumpliendo simultáneamente los requisitos de rendimiento del artículo acabado.

15 En resumen, el rendimiento de extrusión y soplado de la resina inventiva era equivalente o mejor al de las referencias comparativas DMDA 6200 y Equistar 5840. El rendimiento de extrusión y soplado de la resina inventiva era superior al de las referencias bimodales DMDA 6601, DMDA 6620 y ExxonMobil 9856B. Las superficies de las botellas realizadas en las resinas inventivas eran superiores tanto a DMDA 6200 como a DMDA 6620, y las botellas presentaban líneas de costura muy uniformes en las zonas de asa. Las resinas inventivas presentaban procesabilidad "drop-in" en los equipos de extrusión actuales. Las propiedades mecánicas de las resinas inventivas eran ampliamente superiores a las de las DMDA 6200 y Equistar 5840 comparativas. Las propiedades mecánicas de las resinas inventivas eran equivalentes o superiores a las de las referencias bimodales comparativas DMDA 6601, DMDA 6620

20

y ExxonMobil 9856B.

5 De esta manera, las resinas inventivas presentan una expansión similar a la de las resinas catalizadas por Cr, un equilibrio de resistencia al agrietamiento bajo carga ambiental (ESCR)-rigidez equivalente o mejor a las resinas bimodales catalizadas por Ziegler-Natta actuales, y mejor resistencia al descolgamiento, resistencia de fusión y estabilidad de la burbuja que las resinas bimodales catalizadas por Ziegler-Natta actuales.

Estas resinas cruzan el hueco del deficiente procesamiento (baja expansión, resistencia de fusión, etc.) de las resinas multimodales actualmente disponibles.

REIVINDICACIONES

- 1 Una composición que comprende una combinación, combinación que comprende un polímero basado en etileno de peso molecular elevado y un polímero basado en etileno de peso molecular bajo, y en donde el polímero basado en etileno de peso molecular elevado tiene una densidad inferior o igual a $0,955 \text{ g/cm}^3$ y una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior a 6, y en donde la combinación tiene un índice de fusión a carga elevada (I_{21}) superior o igual a 15 g/10 min , y en donde la combinación presenta una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) superior o igual a 15, en donde el polímero basado en etileno de peso molecular elevado tiene un peso molecular medio z , M_z , superior o igual a 10^6 g/mol , según se determina mediante GPC,
- 5
- en donde el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno heterogéneamente ramificado, y en donde la combinación presenta una fracción en peso superior o igual a 4,5 por ciento en peso de la combinación, que comprende moléculas de polímero que tienen un peso molecular superior a 10^6 g/mol , según se determina a partir de las fracciones de área respectivas del perfil convencional o de GPC-DL de la combinación.
- 10
- 2 La composición según la reivindicación 1, en donde el polímero basado en etileno de peso molecular elevado es un interpolímero basado en etileno.
- 15
- 3 La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero basado en etileno de peso molecular elevado tiene un peso molecular medio en peso M_w superior o igual a 10^5 g/mol , según se determina mediante GPC.
- 4 La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero basado en etileno de peso molecular elevado presenta un índice de fusión, I_{21} , superior o igual a $0,05 \text{ g/10 min}$.
- 20
- 5 La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la combinación tiene una densidad inferior o igual a $0,970 \text{ g/cm}^3$.
- 6 La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la combinación tiene un índice de fusión, I_{21} , superior o igual a 20 g/10 min .
- 25
- 7 La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la combinación tiene una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , superior o igual a 20.
- 8 La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero basado en etileno de peso molecular elevado se encuentra presente en una cantidad de 40 a 70 por ciento en peso, basado en el peso suma del polímero basado en etileno de peso molecular elevado y el polímero basado en etileno de peso molecular bajo.
- 30
- 9 La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero basado en etileno de peso molecular elevado tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) mayor que 7 según se determina mediante GPC convencional o GPC DL.
- 10 Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 35
- 11 El artículo según la reivindicación 10, en donde el artículo es un artículo moldeado por soplado.

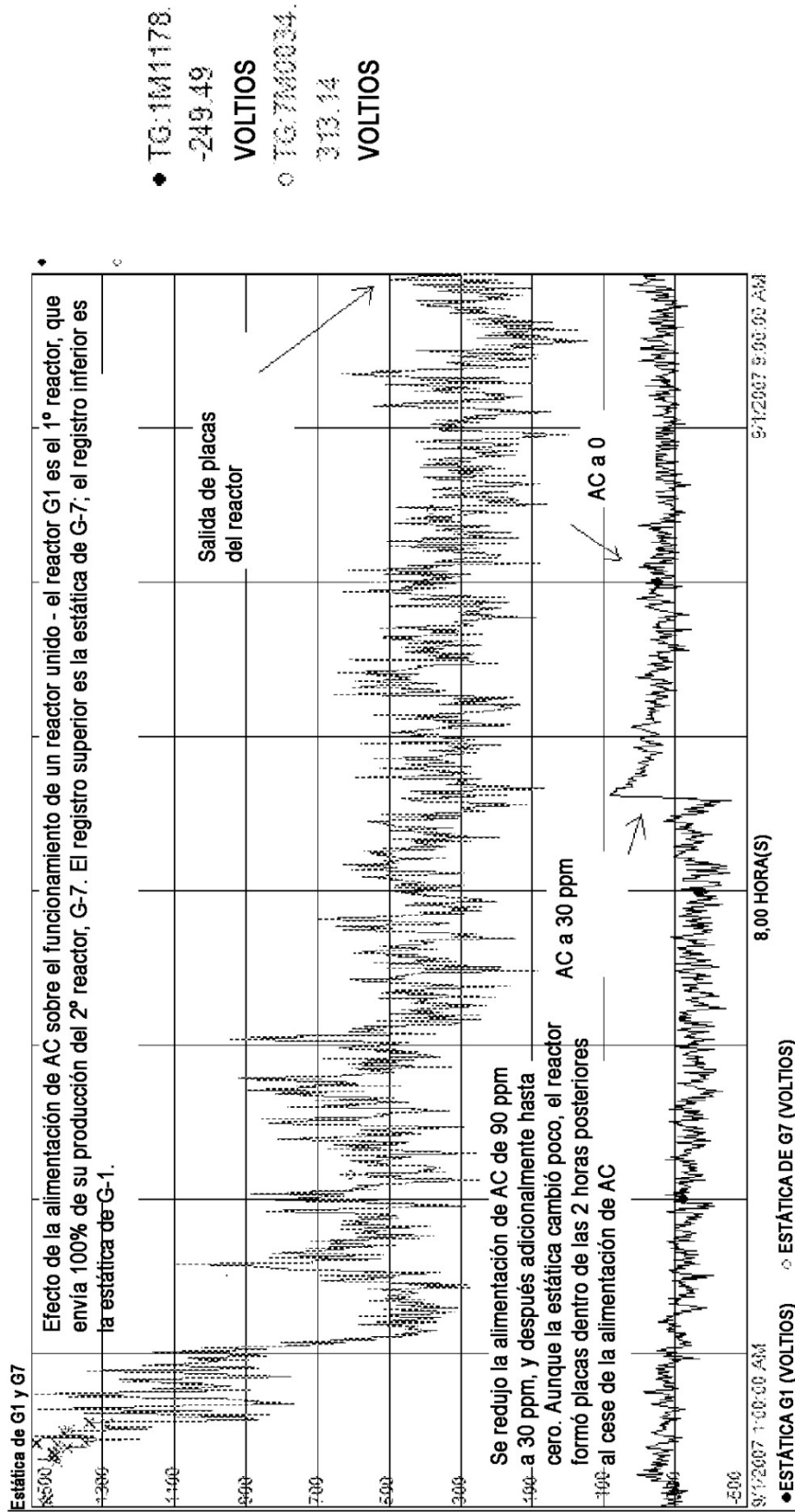


FIGURA 1

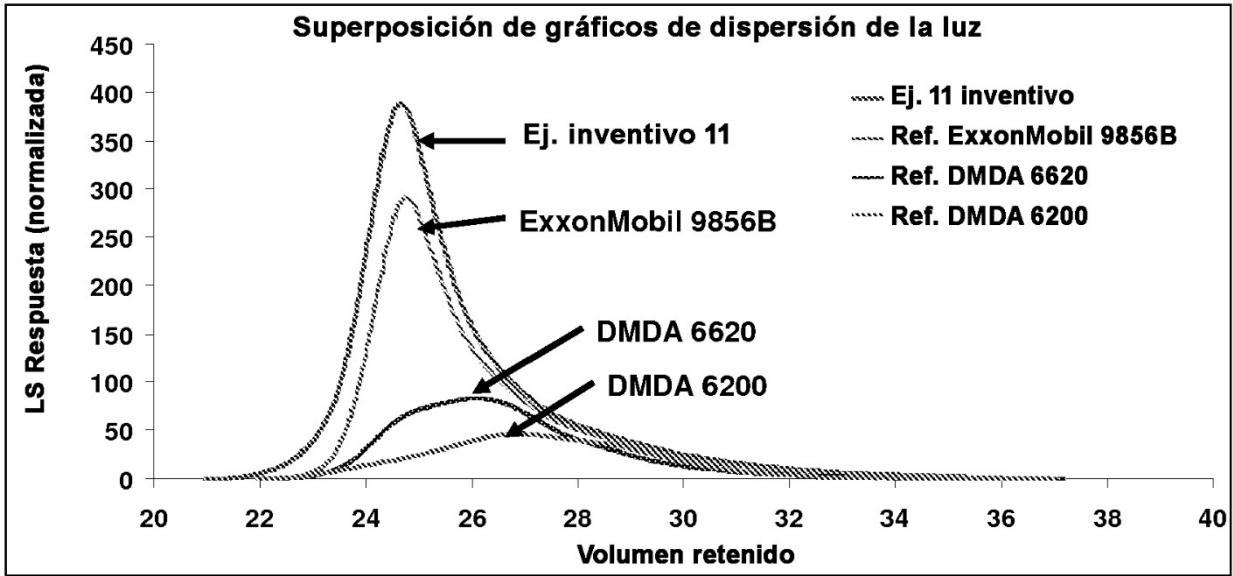


FIGURA 2A

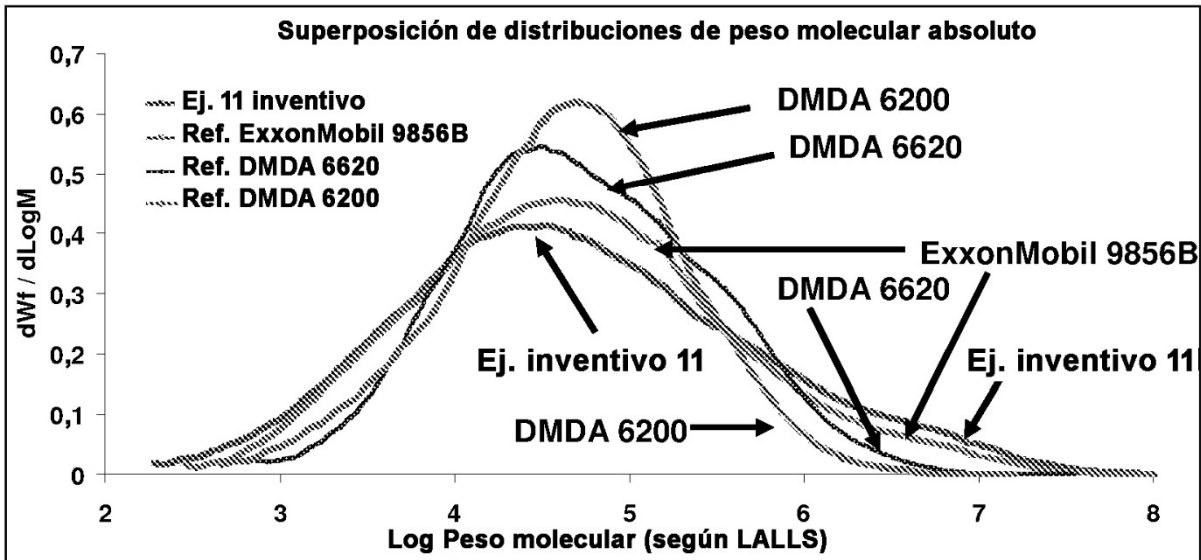


FIGURA 2B

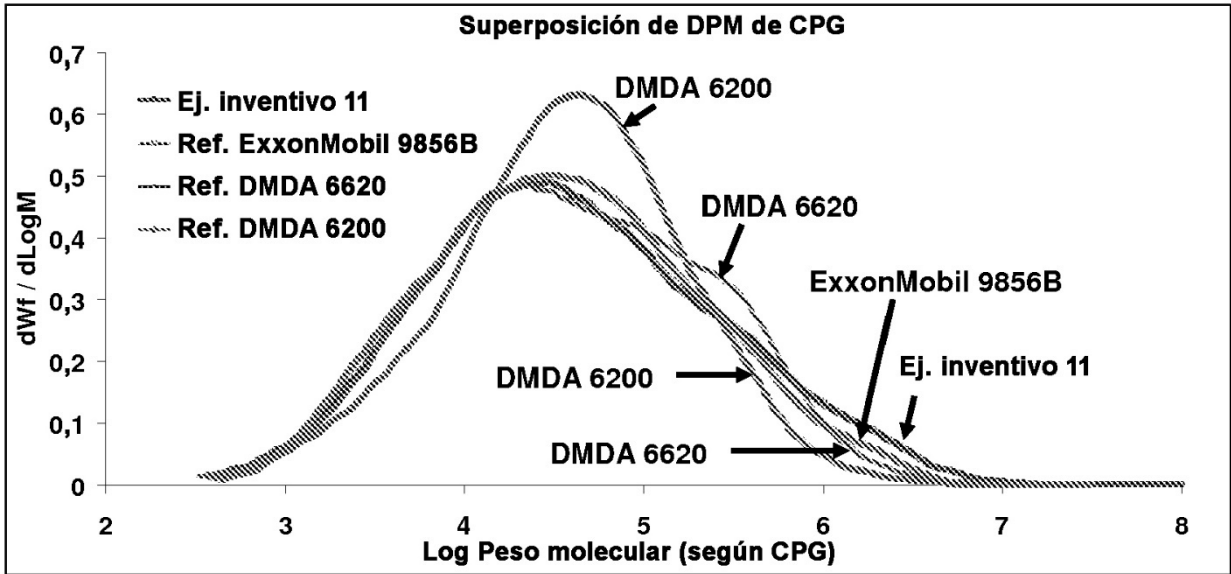


FIGURA 2C

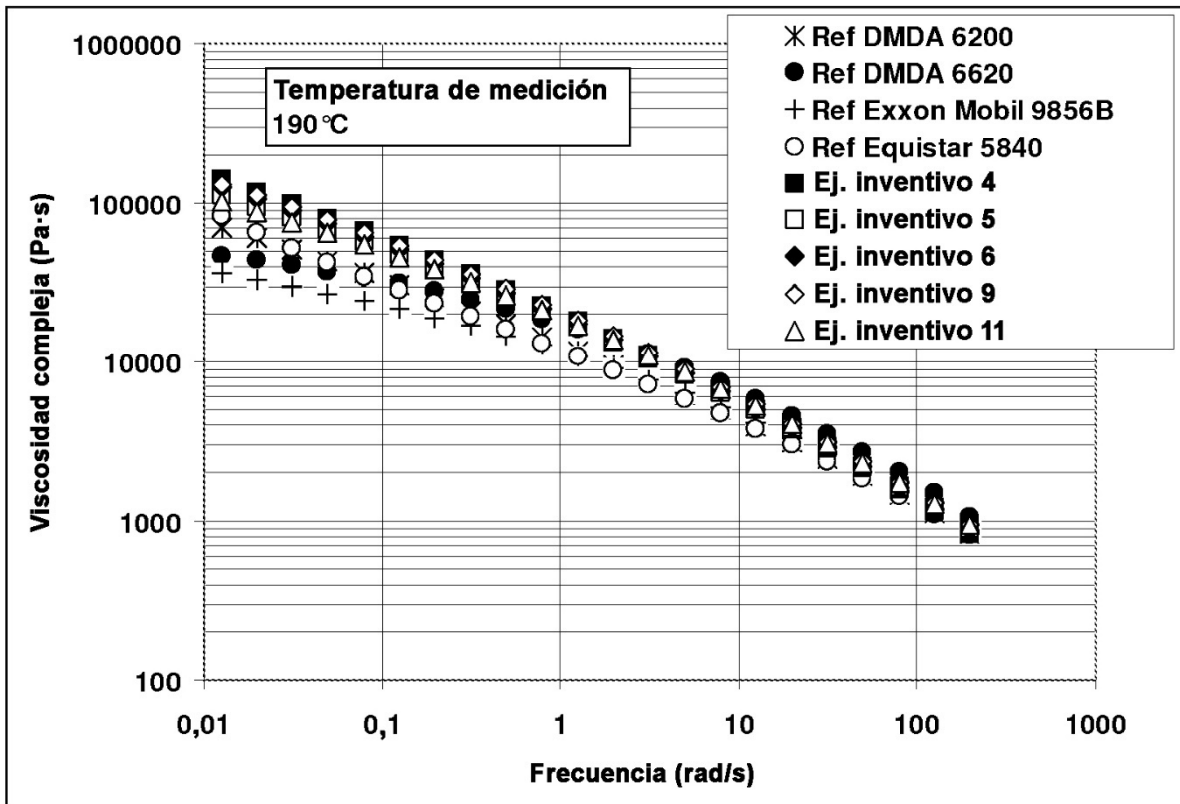


FIGURA 3

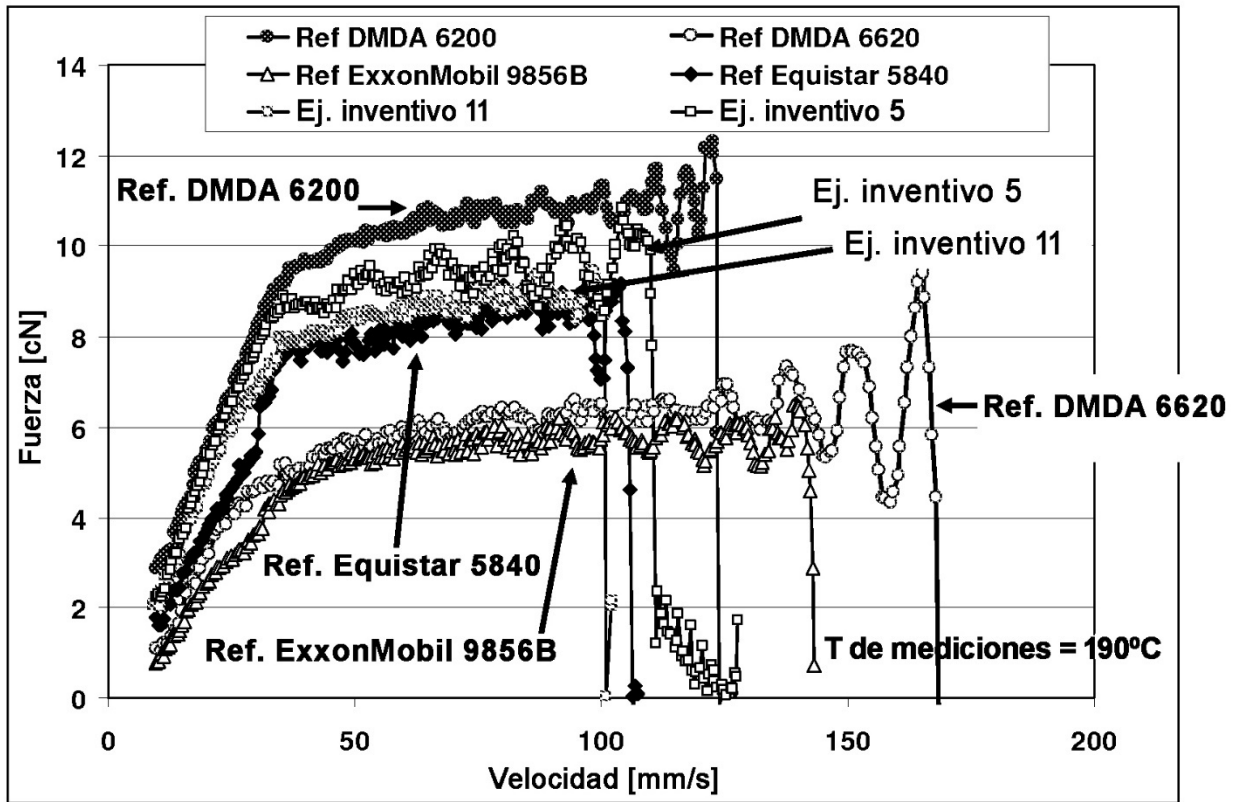


FIGURA 4

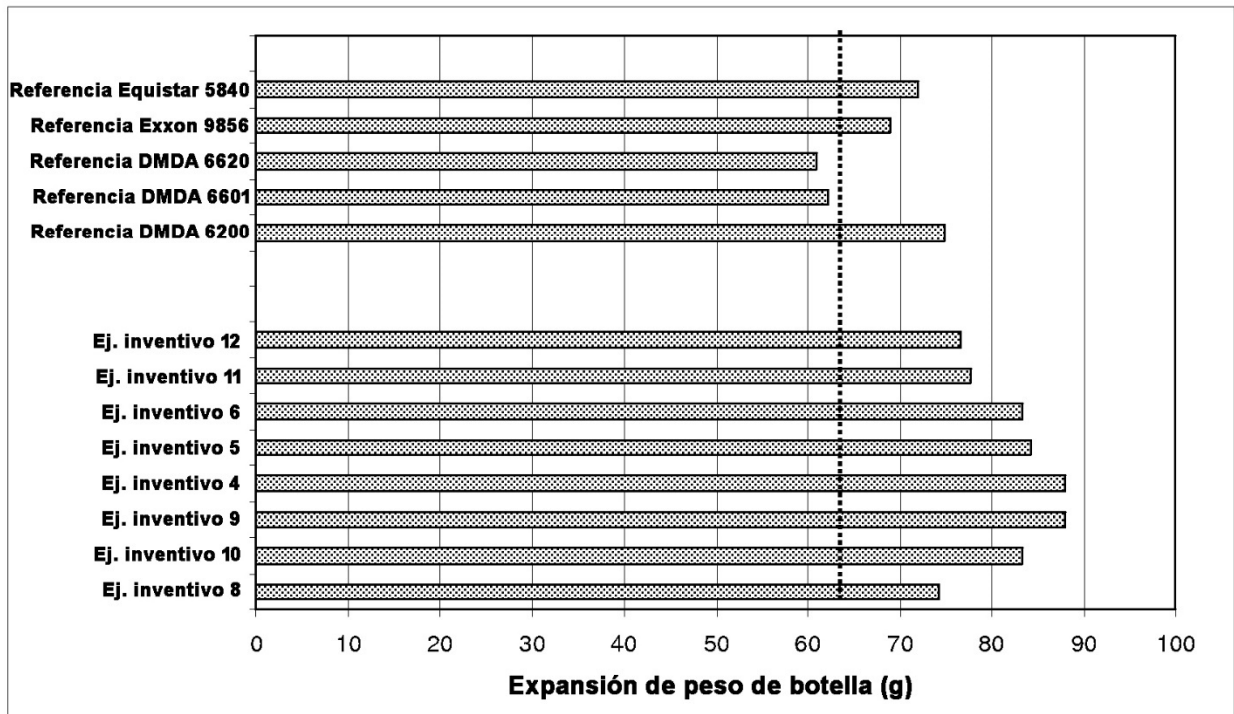


FIGURA 5

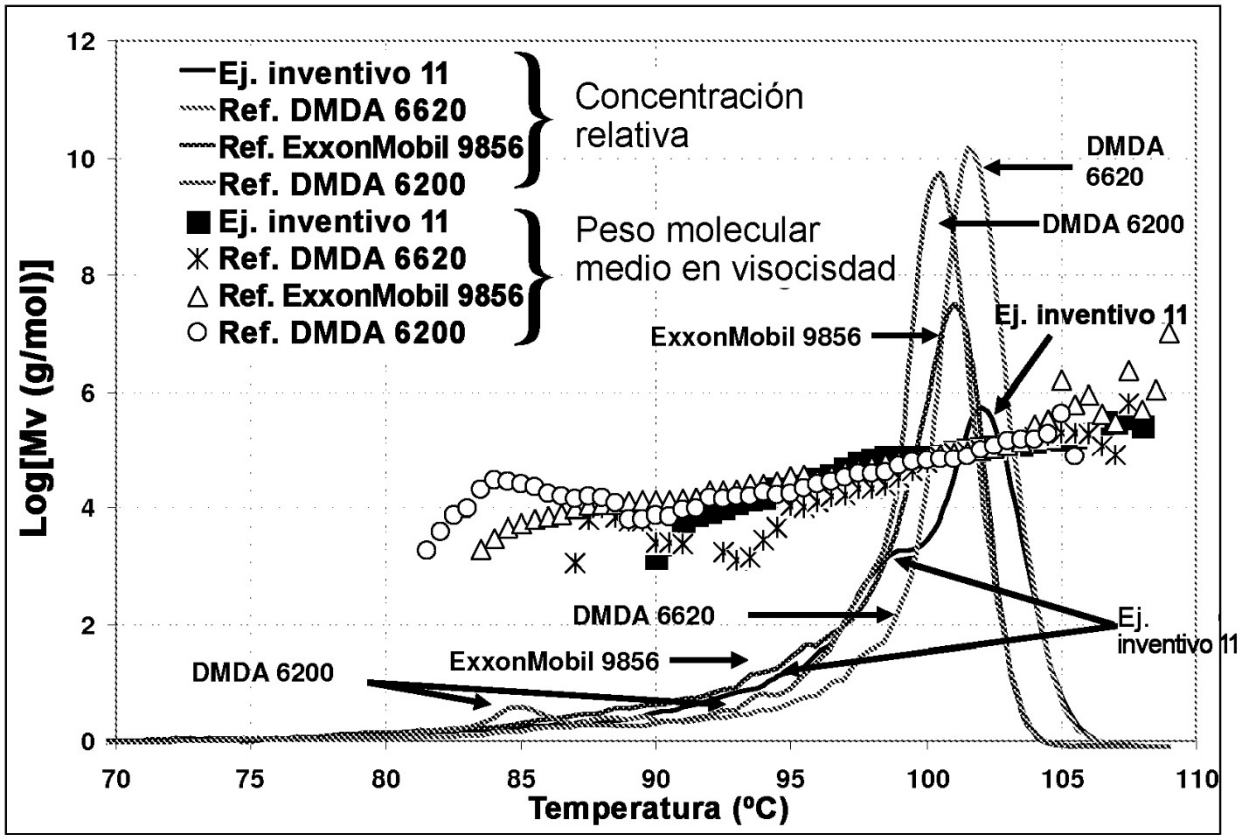


FIGURA 6

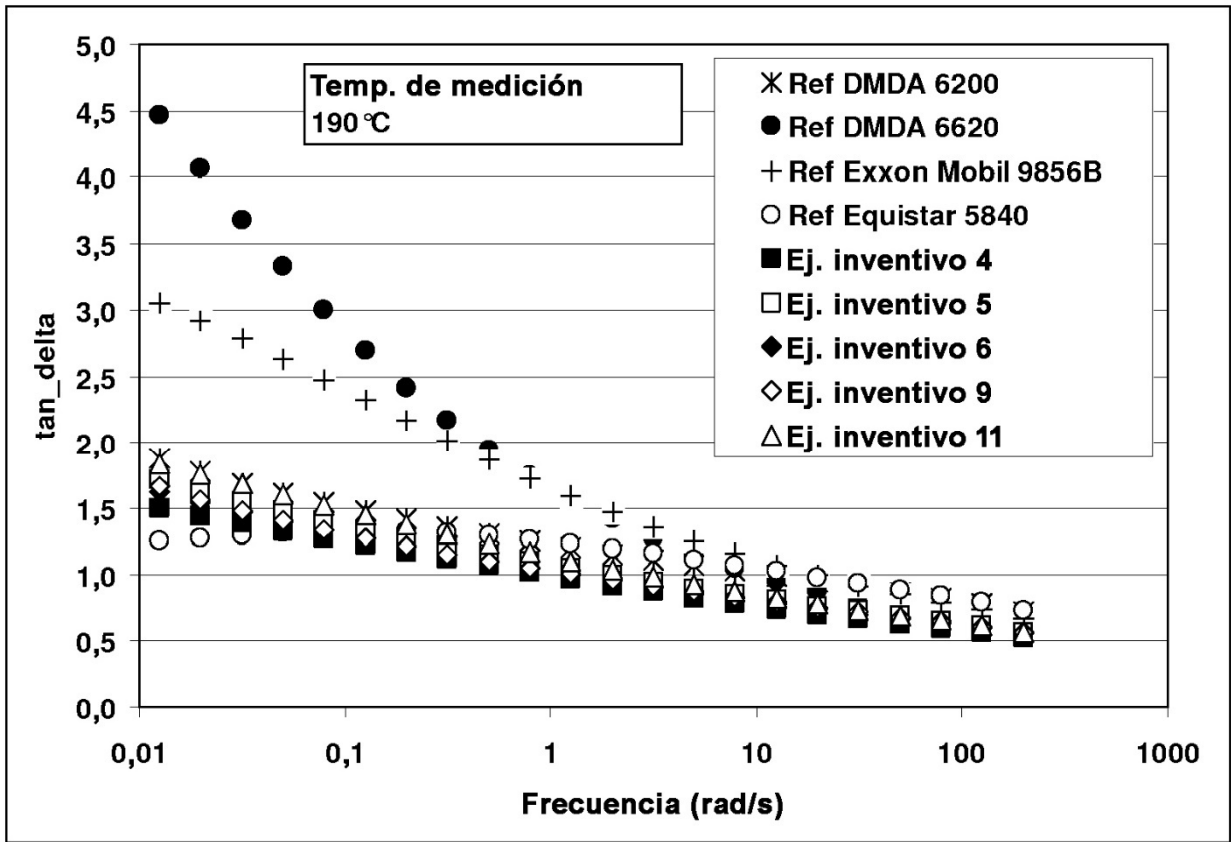
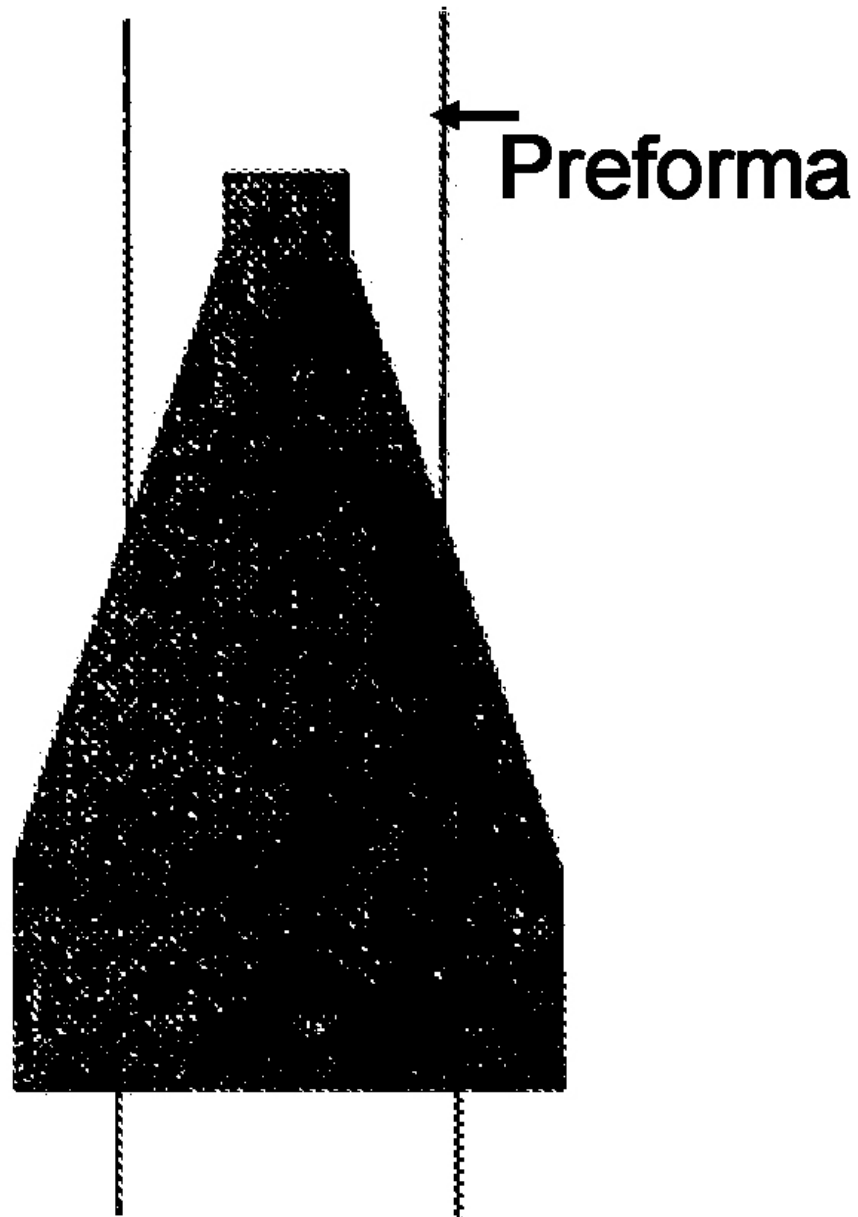


FIGURA 7



Molde de botella cónica

FIGURA 8