

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 621**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

C08F 4/65 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 8/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2015 PCT/US2015/056630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016 WO16064984**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2015 E 15791422 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3209723**

54 Título: **Polímeros con procesabilidad mejorada para aplicaciones de tuberías**

30 Prioridad:

24.10.2014 US 201414522991

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

23.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROHATI, VIVEK;
INN, YONGWOO;
SUKHADIA, ASHISH M;
YANG, QING y
DESLAURIERS, PAUL J.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 807 621 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros con procesabilidad mejorada para aplicaciones de tuberías

5 Campo

La presente descripción se refiere a composiciones poliméricas, más específicamente composiciones de polietileno y artículos (p. ej., tuberías) fabricados a partir de las mismas.

10 Antecedentes

Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para preparar una amplia variedad de productos valiosos debido a su combinación de características tales como rigidez, ductilidad, propiedades de barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad y bajo coste. En particular, el polietileno (PE) es uno de los polímeros con mayor volumen consumidos en el mundo. Es un polímero versátil que ofrece un alto rendimiento respecto a otros polímeros y materiales alternativos tales como vidrio o metal. Uno de los productos de poliolefinas más valiosos son las tuberías de plástico. Así, existe una necesidad continua de composiciones de polímeros mejoradas que muestren las características de procesamiento deseadas para producir artículos tales como tuberías.

20 El documento WO 2010/049167 describe un polímero de etileno multimodal con una densidad de menos de 950 kg/m³ obtenida por polimerización con un catalizador de sitio único y que tiene un MFR21 en el intervalo de 2 a 15 y un índice de adelgazamiento por cizallamiento SHI2.7/210 de entre 5 y 10.

25 El documento WO 2014/134015 se refiere a un polímero catalizado por metaloceno que comprende (i) un componente de mayor peso molecular y (ii) un componente de menor peso molecular en donde el polímero tiene un índice de polidispersidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 26; una viscosidad de cizallamiento cero de aproximadamente 5x10⁵ Pa.s a aproximadamente 2x10¹⁴ Pa.s y una tensión crítica de transición de liso a mate de aproximadamente 20 kPa a aproximadamente 85 kPa a una velocidad de cizallamiento de aproximadamente 1,5 s⁻¹ a aproximadamente 17 s⁻¹. Un polietileno catalizado con metaloceno dual comprende (i) un componente de mayor peso molecular y (ii) un componente de menor peso molecular en donde el polímero tiene un índice de polidispersidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 26; una viscosidad de cizallamiento cero de aproximadamente 5x10⁵ Pa.s a aproximadamente 2x10¹⁴ Pa.s y una tensión de transición de liso a mate de aproximadamente 20 kPa a aproximadamente 85 kPa a una velocidad de cizallamiento de aproximadamente 1,5 s⁻¹ a aproximadamente 17 s⁻¹.

35 El documento WO 2005/095838 describe una tubería de presión de polímero de etileno reticulado con peróxido y un método para la preparación de esta. La tubería se caracteriza porque comprende un polímero de etileno con una densidad de menos de 950 kg/m³ obtenida por polimerización con un catalizador de sitio único y que tiene un índice de adelgazamiento por deformación por cizalla, SHI5/300 de menos de 20 y un MWD de <10. El método se caracteriza porque comprende la polimerización de etileno, opcionalmente junto con al menos un comonomero, con un catalizador de sitio único para proporcionar el polímero de etileno definido anteriormente, formar el polímero de etileno en una tubería por extrusión y reticularlo.

45 El documento US 2010/133714 describe composiciones de polietileno bimodal y métodos para fabricarlas. En al menos una realización específica, la composición de polietileno bimodal puede incluir un componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 400 000 a aproximadamente 950 000. La composición de polietileno bimodal también puede incluir un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 3000 a aproximadamente 100 000. El componente de alto peso molecular puede estar presente en una cantidad que varía de aproximadamente 25 % en peso a aproximadamente 40 % en peso de la composición de polietileno bimodal. La composición de polietileno bimodal también puede tener un porcentaje de hinchamiento de la matriz que es menor que aproximadamente 80 %.

Resumen

55 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno reticulado como se define en la reivindicación 1 adjunta y una tubería como se define en la reivindicación 15 adjunta.

Breve descripción de los dibujos

60 Para una comprensión más completa de la presente descripción y de las ventajas de esta, ahora se hace referencia a la siguiente breve descripción, tomada en relación con los dibujos adjuntos y la descripción detallada, en donde los números de referencia iguales representan partes iguales.

La Figura 1A muestra curvas de viscosidad para la muestra n.º 2 del Ejemplo 1 con diversas cantidades del modificador de peróxido; y

65 La Figura 1B muestra curvas de viscosidad para la muestra n.º 3 del Ejemplo 1 con diversas cantidades del modificador de peróxido.

Descripción detallada

- 5 En la presente descripción se describen copolímeros de polietileno (PE), tuberías de copolímero de PE, y métodos para fabricarlas. Tales métodos pueden comprender preparar un copolímero de PE y conformar el polímero de PE en una tubería. Para los fines de la descripción en la presente descripción, los términos "polímero" y "copolímero" pueden usarse indistintamente. Como se usa en la presente descripción, el término "polímero" o "copolímero" se refiere tanto a un material recogido como producto de una reacción de polimerización (p. ej., un reactor o resina virgen) como a una composición polimérica que comprende un polímero y uno o más aditivos. En una realización, un monómero (p. ej., etileno) y un comonómero (p. ej., 1-hexeno) pueden polimerizarse usando las metodologías descritas en la presente descripción para producir un copolímero del tipo descrito en la presente descripción. En una realización, los copolímeros de PE del tipo descrito en la presente descripción pueden caracterizarse como copolímeros de metaloceno bimodales que tienen una procesabilidad mejorada.
- 10
- 15 En una realización, el copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción puede prepararse mediante cualquier metodología adecuada, por ejemplo, mediante el empleo de uno o más sistemas catalíticos, en uno o más reactores, en disolución, de suspensión, o de fase gaseosa, y/o tras variar la concentración de monómero y/o comonómero en la reacción de polimerización, y/o tras cambiar cualquiera/todos los materiales o parámetros, involucrados en la producción de los copolímeros de PE, como se describirá con más detalle en la presente descripción.
- 20
- 25 Los copolímeros de PE de la presente descripción pueden formarse usando cualquier método de polimerización de olefinas adecuado que puede llevarse a cabo usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente descripción, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefina para producir copolímeros. Tales copolímeros producidos en el reactor pueden denominarse resina y/o polímeros.
- 30
- 35 Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden denominarse como reactores discontinuos, de suspensión, en fase gaseosa, en disolución, a presión elevada, tubulares, o autoclaves. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales y/o horizontales. Los reactores a presión elevada pueden comprender reactores autoclaves y/o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos y/o continuos. Los procesos continuos pueden usar la descarga o transferencia intermitente y/o continua del producto. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de un monómero que no ha reaccionado, comonómero que no ha reaccionado, catalizador, cocatalizador y/o diluyente.
- 40
- 45 Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo tipo o diferente tipo, que se opera en cualquier configuración adecuada. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia lo que hace posible transferir los polímeros que resultan de un primer reactor de polimerización a un segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los demás reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual o automática del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores de bucle múltiple, reactores de gases múltiples, una combinación de reactores de gases y de bucle, múltiples reactores a presión elevada, o una combinación de reactores a presión elevada con de bucle y/o de gases. Los reactores múltiples pueden operarse en serie o en paralelo.
- 50
- 55 De acuerdo con un aspecto de la descripción, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprende bucles horizontales y/o verticales. Pueden alimentarse de manera continua monómeros, diluyentes, catalizadores y comonómeros a un reactor de bucle donde se realiza la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, un comonómero y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede someterse a vaporización instantánea para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y comonómero. Pueden usarse varias tecnologías en esta etapa de separación que incluyen, pero no se limitan a, la vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica ya sea en un separador ciclónico o hidrociclónico; o separación por centrifugación.
- 60
- 65 Un procedimiento de polimerización en suspensión adecuado (también conocido como el proceso de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en los documentos de Patentes de EE.UU. N.º 3,248,179; 4,501,885; 5,565,175; 5,575,979; 6,239,235; 6,262,191; y 6,833,415.
- Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-

pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones a granel donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en el documento de Patente de EE.UU. N.º 5,455,314.

5 De acuerdo con otro aspecto adicional de la presente descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros que se hace circular en forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Puede retirarse una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclarlo de vuelta al reactor. Simultáneamente, puede retirarse el producto polimérico del reactor y puede añadirse un nuevo monómero o monómero fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso de polimerización en fase gas de varias etapas de olefinas en el que se polimerizan las olefinas en la fase gas en al menos dos zonas independientes de polimerización de fase gas mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Los reactores en fase gaseosa se describen en los documentos de Patentes de EE.UU. N.º 4,588,790; 10 5,352,749; y 5,436,304.

Todavía de acuerdo con otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización a presión elevada puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómeros frescos, iniciadores, o catalizadores. Una corriente gaseosa inerte puede arrastrar el monómero e introducirlo en una zona del reactor. Una corriente gaseosa puede arrastrar iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalíticos e introducirlos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden mezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

25 De acuerdo con otro aspecto adicional de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero se pone en contacto con la composición catalítica mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un portador que comprenda un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener uniforme las mezclas de polimerización en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización.

35 Los reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de material sin procesar, al menos un sistema de alimentación para catálisis o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación de polímeros. Los sistemas reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además sistemas de purificación de materia prima, preparación y almacenamiento catalíticos, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímeros, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio, y control de procesos.

Las condiciones (p. ej., condiciones de polimerización) que se controlan para la eficiencia de polimerización y para proporcionar las propiedades a la resina incluyen la temperatura, presión, y concentraciones de los distintos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser una temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

50 Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y de polimerización. Típicamente la presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es menor que 6,89 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es habitualmente de aproximadamente 1,38 MPa a aproximadamente 3,45 MPa (de aproximadamente 200 psig a aproximadamente 500 psig). La polimerización a presión elevada en reactores autoclaves o tubulares se opera generalmente a de aproximadamente 138 MPa a aproximadamente 517 MPa (de aproximadamente 20 000 psig a aproximadamente 75 000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

60 La concentración de los varios reactivos puede controlarse para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina y el método de formación de ese producto determinan las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de tensión, y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereoregularidad, crecimiento de fisuras, ramificación de cadena larga, ramificación de cadena larga y parámetros reológicos.

65

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, y modificadores pueden utilizarse para producir propiedades específicas de resina. El comonómero puede usarse para controlar la densidad del producto. Puede usarse hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores pueden usarse para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Pueden usarse modificadores para controlar las propiedades del producto. Además, la concentración de venenos puede minimizarse porque los venenos pueden impactar en las reacciones y propiedades del producto. En una realización, se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización. Alternativamente, no se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización.

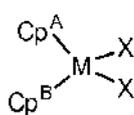
Cualquier composición catalítica capaz de producir un copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción puede emplearse en la producción del copolímero. En una realización, un método para preparar un copolímero de PE comprende poner en contacto un monómero de etileno y un comonómero de olefina y/o alfa-olefina con un sistema de catalizador en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un copolímero de polietileno del tipo descrito en la presente descripción.

En una realización, el sistema de catalizador comprende un complejo de metal de transición. Los términos "composición catalítica", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, no dependen del producto real que resulta del contacto o reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o del destino del cocatalizador, el catalizador, cualquier monómero de olefina usado para preparar una mezcla precontactada, o del soporte activador, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, pueden incluir tanto, composiciones heterogéneas, como composiciones homogéneas.

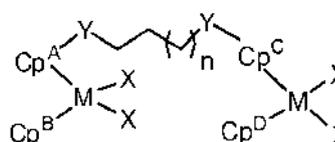
En una realización, un sistema de catalizador adecuado para la preparación de un copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción comprende al menos un compuesto que contiene metaloceno. En la presente descripción, el término "metaloceno" describe un compuesto que comprende al menos una porción tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde las porciones η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo, y similares, que incluyen análogos o derivados parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir hidrógeno, por lo tanto, la descripción "derivados sustituidos de estos" en esta descripción comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahydrofluorenilo, octahydrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido, y similares.

En una realización, un sistema de catalizador adecuado para la preparación de un copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción comprende al menos dos compuestos que contienen metaloceno, también denominados como un sistema de catalizador de metaloceno dual. Los ejemplos no limitativos de compuestos que contienen metaloceno adecuados para usar en esta descripción se describen con más detalle en los documentos de Patentes de EE.UU. N.º 4,939,217; 5,191,132; 5,210,352; 5,347,026; 5,399,636; 5,401,817; 5,420,320; 5,436,305; 5,451,649; 5,496,781; 5,498,581; 5,541,272; 5,554,795; 5,563,284; 5,565,592; 5,571,880; 5,594,078; 5,631,203; 5,631,335; 5,654,454; 5,668,230; 5,705,478; 5,705,579; 6,187,880; 6,509,427; 7,026,494, y la solicitud de Patente de EE. UU. N.º 20100190926 A1 y 20120059134. Se informaron otros procesos para preparar compuestos de metaloceno adecuados para usar en esta descripción en referencias tales como: Koppl, A. Alt, HGJ Mol. Catal. A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112. Los siguientes tratados también describen tales métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; Nueva York, 1974.; Cardin, D.J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; Nueva York, 1986. En una realización, el copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción puede prepararse usando un sistema de catalizador que comprende dos compuestos que contienen metaloceno (es decir, un sistema de catalizador de metaloceno dual) y puede caracterizarse como un copolímero de metaloceno dual o una resina de copolímero de metaloceno dual. En una realización tales catalizadores de metaloceno duales pueden usarse para preparar resinas bimodales del tipo descrito en la presente descripción.

En una realización, el catalizador de metaloceno dual usado para la preparación del copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción comprende un metaloceno sin puente, designado MTE-A. En una realización, MTE-A es un compuesto que puede caracterizarse por una de las fórmulas generales 1 o 2:



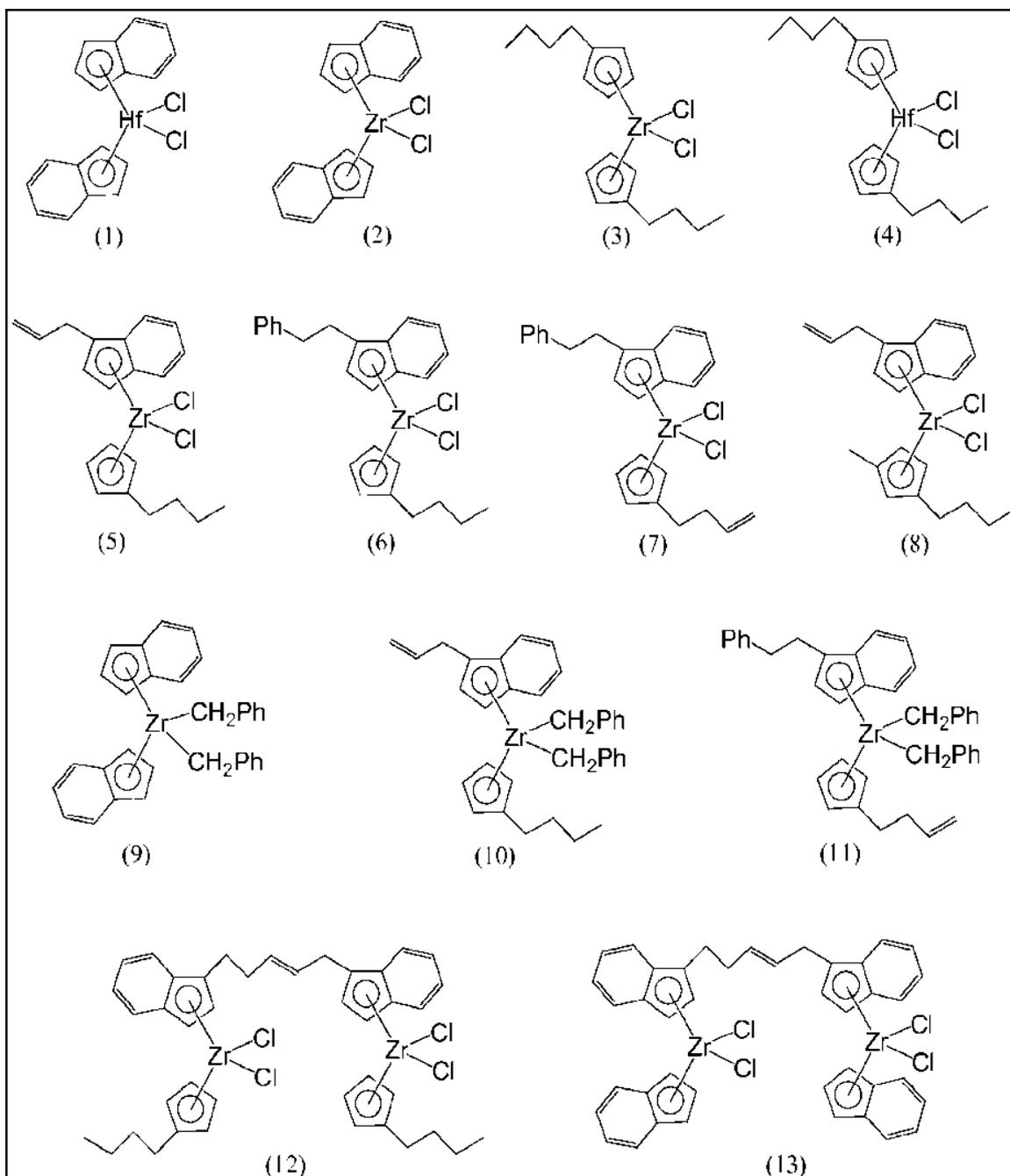
Fórmula 1



Fórmula 2

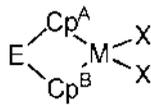
en donde cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, bencilo, fenilo, H, BH₄, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbiloamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'₂ en donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, y SO₃R", en donde R" puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR₂ o SiR₂ donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido o un grupo indenilo, y donde cualquier sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D puede ser H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono.

En una realización, MTE-A es un compuesto dinuclear en donde cada porción metálica tiene la misma característica estructural descrita anteriormente en la presente descripción. En una realización, MTE-A es un metaloceno sin puente. Los ejemplos no limitativos de compuestos adecuados para su uso en esta descripción como MTE-A se representan por las estructuras (1)-(13):

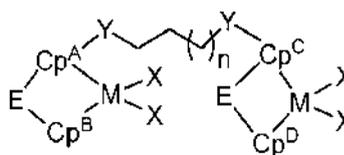


Otros ejemplos no limitativos de compuestos de metaloceno que pueden emplearse adecuadamente como MTE-A en una composición catalítica del tipo descrito en la presente descripción incluyen dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio; bis(n-butilciclopentadienil)bis(di-tbutilamido)hafnio; dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(1-propilindenil)circonio; o cualquier combinación de estos.

En una realización, el catalizador de metaloceno dual usado para la preparación del copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción comprende además un compuesto de metaloceno con puente denominado en lo sucesivo MTE-B. En una realización, MTE-B puede caracterizarse por una de las fórmulas generales 3 o 4:



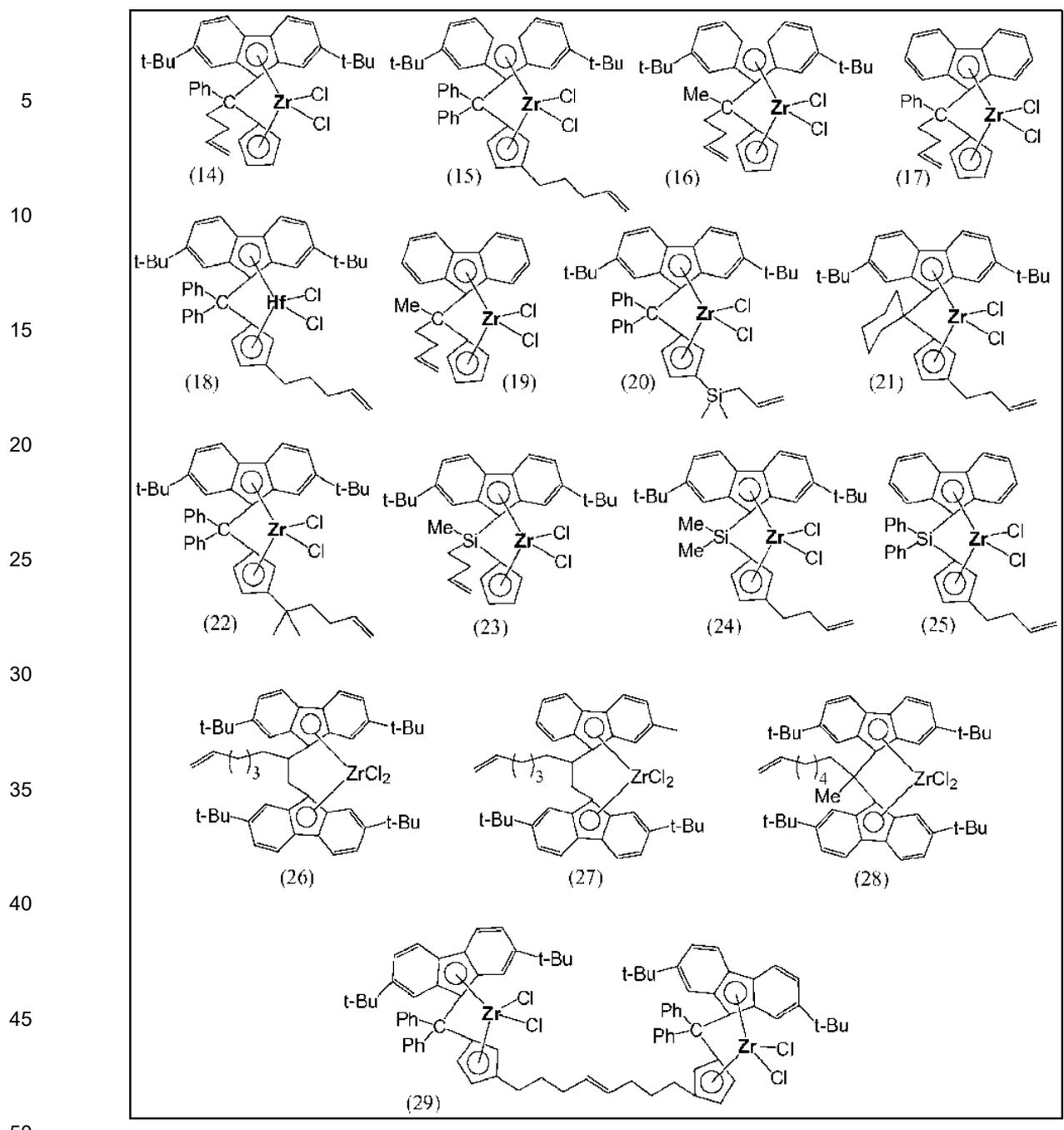
Fórmula 3



Fórmula 4

en donde M es Ti, Zr o Hf; cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, fenilo, bencilo, H, BH₄, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbiloamino que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de carbono, OBR'₂ en donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono, o SO₃R'' en donde R'' puede ser un grupo alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR₂, SiR₂, o R₂CCR₂ que puede ser lineal o cíclico y donde R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D son cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, un grupo indenilo, o un grupo flourenilo y donde cualquier sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, y Cp^D puede ser H, a grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene hasta 18 átomos de carbono. E representa un grupo puente que puede comprender (i) una porción cíclica o heterocíclica que tiene hasta 18 átomos de carbono, (ii) un grupo representado por la fórmula general E^AR^{3A}R^{4A}, en donde E^A es C, Si, Ge, o B, y R^{3A} y R^{4A} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, (iii) un grupo representado por la fórmula general CR^{3B}R^{4B}-CR^{3C}R^{4C}-, en donde R^{3B}, R^{3C}, y R^{4C} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o (iv) un grupo representado por la fórmula general SiR₂-CR₂ donde R es un grupo hidrógeno o hidrocarbilo; o -SiR^{3D}R^{4D}-SiR^{3E}R^{4E}-, en donde R^{3D}, R^{4D}, R^{3E}, y R^{4E} son independientemente H o un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, y en donde al menos uno de R^{3A}, R^{3B}, R^{4A}, R^{4B}, R^{3C}, R^{4C}, R^{3D}, R^{4D}, R^{3E}, R^{4E}, o el sustituyente en Cp^A, Cp^B, Cp^C, o Cp^D, es (1) un grupo alqueno terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono o (2) un compuesto dinuclear en donde cada porción metálica tiene la misma característica estructural que MTE-B.

Los ejemplos no limitativos de compuestos adecuados para su uso en esta descripción como MTE-B se representan por las estructuras (14)-(29):



En una realización, una composición catalítica para la producción de un copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción puede comprender además un activador-soporte y/o un compuesto de organoaluminio.

En un aspecto, el soporte activador comprende un soporte de óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el soporte activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral silicato en capas, un mineral silicato no en capas, un mineral aluminosilicato en capas, un mineral aluminosilicato no en capas, o cualquier combinación de estos. El término "soporte" no pretende que se considere como un componente inerte de la composición catalítica, sino que debe considerarse una parte activa de la composición catalítica, debido a su asociación íntima con el componente metalloceno.

Generalmente, los óxidos sólidos tratados químicamente presentan una acidez aumentada comparado con el compuesto óxido sólido no tratado correspondiente. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador catalítico comparado con el óxido sólido no tratado correspondiente. Aunque el óxido sólido tratado químicamente activa el o los metallocenos en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de la composición catalítica. La función de activación del soporte activador es evidente en la actividad

aumentada de la composición catalítica como un todo, comparado con una composición catalítica que contiene el óxido sólido no tratado correspondiente. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Aunque no se pretende limitar a la teoría, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Así, bien el soporte activador presenta acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el soporte activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales óxidos sólidos tratados químicamente y no tratados es comparar las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados en reacciones catalizadas por ácido.

Los óxidos sólidos tratados químicamente de esta descripción se forman generalmente a partir de un óxido sólido inorgánico que presenta comportamiento de ácido de Lewis o de ácido de Brønsted y que tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, típicamente un anión aceptor de electrones, para formar un soporte activador.

En una realización, el óxido sólido adecuado para usar en la presente descripción para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede caracterizarse por un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,1 cc/g, alternativamente mayor que aproximadamente 0,5 cc/g, o alternativamente mayor que aproximadamente 1,0 cc/g.

En una realización, el óxido sólido adecuado para usar en la presente descripción para preparar el óxido sólido tratado químicamente puede caracterizarse por un área superficial de aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g, alternativamente de aproximadamente 200 m²/g a aproximadamente 800 m²/g, o alternativamente desde aproximadamente 250 m²/g a aproximadamente 600 m²/g.

En una realización, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido inorgánico que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados del grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la tabla periódica, o que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Véase: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11^a Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn, y Zr.

Los ejemplos no limitativos de compuestos o materiales óxidos sólidos que pueden usarse para formar el óxido sólido tratado químicamente adecuados para usar en la presente descripción incluyen, Al₂O₃, B₂O₃, BeO, Bi₂O₃, CdO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, La₂O₃, Mn₂O₃, MoO₃, NiO, P₂O₅, Sb₂O₅, SiO₂, SnO₂, SrO, ThO₂, TiO₂, V₂O₅, WO₃, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂, y similares, que incluyen óxidos mixtos de estos, o combinaciones de estos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, óxidos mixtos de estos, o cualquier combinación de estos.

El óxido sólido de esta descripción engloba materiales óxidos tales como alúmina, compuestos "óxidos mixtos" de esta tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de estos. Los compuestos óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto óxido sólido. Los ejemplos no limitativos de óxidos mixtos adecuados para usarse en el soporte activador de la presente descripción incluyen sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia, y similares, o combinaciones de estos. El óxido sólido de esta descripción también abarca materiales óxidos tales como alúmina recubierta de sílice, como se describe en el documento de Patente de EE.UU. N.º 7,884,163.

En una realización, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar una sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 cc/g, alternativamente mayor que aproximadamente 0,8 cc/g, o alternativamente mayor que aproximadamente 1,0 cc/g.

En una realización, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un área superficial mayor que aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g, alternativamente mayor que aproximadamente 250 m²/g, o alternativamente mayor que aproximadamente 350 m²/g.

En una realización, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un contenido de alúmina de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 95 % en peso, basado en el peso total de la sílice-alúmina. En algunas realizaciones, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un contenido de alúmina de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso,

alternativamente de aproximadamente 8 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, basado en el peso total de la sílice-alúmina. En otras realizaciones, la sílice-alúmina adecuada para usar en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente puede caracterizarse por un contenido de alúmina de aproximadamente 60 % en peso a aproximadamente 90 % en peso, alternativamente de aproximadamente 65 % en peso a aproximadamente 80 % en peso, basado en el peso total de la sílice-alúmina. En otros aspectos más, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice. Todavía en otros aspectos más, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que incremente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido después del tratamiento (comparado con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el componente aceptor de electrones es un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido, u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Entre los ejemplos no limitativos de aniones aceptores de electrones adecuados para su uso en la presente descripción se incluyen sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, y similares, mezclas de estos, o combinaciones de estos. Además, también pueden emplearse en la presente descripción otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, y similares, o cualquier combinación de estos, en algunos aspectos de esta descripción. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o cualquier combinación de estos.

Así, por ejemplo, el soporte activador (p. ej., óxido sólido tratado químicamente) adecuado para usarse en las composiciones catalíticas de la presente descripción puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de estos. En un aspecto, el soporte activador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta con sílice fluorada, alúmina recubierta con sílice sulfatada, alúmina recubierta con sílice fosfatada, y similares, o cualquier combinación de estas. En otro aspecto, el soporte activador comprende alúmina fluorada; alternativamente, comprende alúmina clorada; alternativamente, comprende alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-alúmina fluorada; alternativamente, comprende sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-circonia fluorada; alternativamente, comprende sílice-circonia clorada; o alternativamente, comprende alúmina recubierta con sílice fluorada. En otro aspecto más de la presente descripción, el soporte activador adecuado para su uso en las composiciones catalíticas de la presente descripción puede ser, o puede comprender, alúmina tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta de sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, tratada con sílice-alúmina con ácido hexafluorozircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico; o cualquier combinación de lo anterior. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede tratarse opcionalmente con un ion metálico.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de esa sal puede seleccionarse de cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga al ácido durante la calcinación. Los factores que dictan la idoneidad de una sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión, y similares, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos no limitativos de cationes adecuados para usar en la presente descripción en la sal del anión aceptor de electrones incluyen amonio, trialquilamonio, tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares, o combinaciones de estos.

Además, pueden usarse combinaciones de uno o más aniones aceptores de electrones diferentes, en proporciones variadas, para personalizar la acidez específica del soporte activador hasta el nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones pueden ponerse en contacto con el material óxido simultáneamente o individualmente, y en cualquier orden que produzca la acidez deseada del óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta descripción es el empleo de dos o más compuestos fuente del anión aceptor de electrones en dos o más etapas de poner en contacto separadas.

En un aspecto de esta descripción, un ejemplo de un proceso mediante el que se prepara un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un óxido sólido seleccionado, o una combinación de óxidos sólidos, puede ponerse en contacto con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; tal primera mezcla puede calcinarse y después ponerse en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla puede calcinarse entonces para formar un óxido sólido tratado. En tal proceso, el primer y segundo compuestos fuente de anión aceptor de electrones son bien el mismo compuesto o compuestos diferentes.

- De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material óxido sólido inorgánico, un material óxido mixto, o una combinación de materiales óxidos inorgánicos, que se trata químicamente con un componente aceptor de electrones, y se trata opcionalmente con una fuente de metal, incluyendo sales metálicas, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitativos del metal o ion metálico adecuados para usar en la presente descripción incluyen cinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o combinaciones de estos. Ejemplos no limitativos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico adecuados para usar en la presente descripción incluyen alúmina clorada impregnada con cinc, alúmina fluorada impregnada con titanio, alúmina fluorada impregnada con cinc, sílice-alúmina clorada impregnada con cinc, sílice-alúmina fluorada impregnada con cinc, alúmina sulfatada impregnada con cinc, aluminato de cinc clorado, aluminato de cinc fluorado, aluminato de cinc sulfatado, alúmina recubierta con sílice tratada con ácido hexafluorotitanico, alúmina recubierta con sílice tratada con cinc y después fluorada, y similares, o cualquier combinación de estos.
- Puede usarse cualquier método adecuado para impregnar el material óxido sólido con un metal. El método mediante el que el óxido se pone en contacto con una fuente metálica, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares, o combinaciones de estos. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade a o se impregna en el óxido sólido en forma de disolución, y posteriormente se convierte en el metal soportado después de la calcinación. De acuerdo con esto, el óxido sólido inorgánico puede comprender además un metal seleccionado de cinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de estos. Por ejemplo, frecuentemente se usa el cinc para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar una actividad de catalizador mejorada a un coste bajo.
- El óxido sólido puede tratarse con sales metálicas o compuestos que contienen metales antes, durante, y/o posteriormente a que el óxido sólido se trate con el anión aceptor de electrones. Después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla contactada de compuesto sólido, anión aceptor de electrones y el ion metálico se calcina típicamente. Alternativamente, un material óxido sólido, una fuente de anión aceptor de electrones, y la sal metálica o el compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se calcinan simultáneamente.
- Pueden usarse varios procesos para formar el óxido sólido tratado químicamente adecuado para usar en la presente descripción. El óxido sólido tratado químicamente puede comprender el producto de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión aceptor de electrones. Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, no se requiere que el óxido sólido se calcine antes de ponerse en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El producto de contacto puede calcinarse típicamente ya sea durante o posteriormente a que el óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones. El óxido sólido puede calcinarse o no calcinarse. Varios procesos para preparar soportes activadores de óxido sólido adecuados para usar en la presente descripción se describen con más detalle en los documentos de Patentes de EE.UU. N.º 6,107,230; 6,165,929; 6,294,494; 6,300,271; 6,316,553; 6,355,594; 6,376,415; 6,388,017; 6,391,816; 6,395,666; 6,524,987; 6,548,441; 6,548,442; 6,576,583; 6,613,712; 6,632,894; 6,667,274; y 6,750,302.
- De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el material óxido sólido se trata químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, el material óxido sólido opcionalmente puede tratarse químicamente con un ion metálico y después calcinarse para formar un óxido sólido que contiene metal o impregnado con metal tratado químicamente. De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el material óxido sólido y la fuente de anión aceptor de electrones pueden ponerse en contacto y calcinarse simultáneamente.
- El método mediante el que el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, cogelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares, o combinaciones de estos. Así, después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla puesta en contacto del óxido sólido, el anión aceptor de electrones, y el ion metálico opcional puede calcinarse.
- De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede producirse mediante un proceso que comprende: (i) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y (ii) calcinar la primera mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.
- De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) puede producirse mediante un proceso que comprende: (i) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; (ii) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada; (iii) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; y (iv) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte activador de óxido sólido.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente descripción, el soporte activador de óxido sólido (es decir, el óxido sólido tratado químicamente) puede producirse o formarse poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión aceptor de electrones, en donde el compuesto óxido sólido puede calcinarse antes, durante, y/o posteriormente a ponerse en contacto con la fuente de anión aceptor de electrones, y en donde existe una ausencia sustancial de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

Generalmente, la calcinación del óxido sólido tratado químicamente puede llevarse a cabo en una atmósfera ambiental, típicamente en una atmósfera ambiental seca, a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 900 °C, y durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C o, alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C. La calcinación puede llevarse a cabo durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 50 horas o durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 15 horas. De acuerdo con un aspecto de esta descripción, la calcinación puede llevarse a cabo durante de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 550 °C. Puede emplearse cualquier atmósfera ambiental adecuada durante la calcinación. Generalmente, la calcinación puede llevarse a cabo en una atmósfera oxidante, tal como el aire. Alternativamente, puede usarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o monóxido de carbono.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el material óxido sólido puede tratarse con una fuente de ion haluro, ion sulfato, o una combinación de aniones, tratarse opcionalmente con un ion metálico, y después calcinarse para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material óxido sólido puede tratarse con una fuente de sulfato (denominada un "agente sulfatante"), una fuente de ion cloruro (denominada un "agente clorante"), una fuente de ion fluoruro (denominada un "agente fluorante") o una combinación de estos, y calcinarse para proporcionar el soporte activador de óxido sólido.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado puede formarse poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. Los iones fluoruro pueden añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua que incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos no limitativos de agentes fluorantes adecuados para usar en la presente descripción incluyen ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), ácido hexafluorotitanico de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , análogos de estos, y similares, o combinaciones de estos. También pueden emplearse el ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido puede tratarse con un agente fluorante durante la etapa de calcinación. Puede emplearse cualquier agente fluorante capaz de ponerse en contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes fluorantes descritos previamente, pueden usarse agentes fluorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos no limitativos de agentes fluorantes orgánicos volátiles adecuados para usar en la presente descripción incluyen freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, o combinaciones de estos. Las temperaturas de la calcinación deben ser generalmente lo suficientemente altas como para descomponer el compuesto y liberar fluoruro. También pueden usarse fluoruro de hidrógeno (HF) gaseoso o flúor (F_2) en sí mismo con el óxido sólido si se florea mientras se calcina. También pueden emplearse tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente fluorante es vaporizar un agente fluorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De forma similar, en otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se forma poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. Los iones cloruro pueden añadirse al óxido mediante la formación de una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente clorante durante la etapa de calcinación. Puede usarse cualquier agente clorante capaz de servir como una fuente de cloruro y de ponerse en contacto completamente con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, o combinaciones de estos. También pueden emplearse agentes clorantes orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes clorantes orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, determinados freones (p. ej., freones que contienen cloro), perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol, y similares, o cualquier combinación de estos. También puede usarse cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí mismo con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para poner en contacto el óxido con el agente clorante es vaporizar un agente clorante en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De acuerdo con un aspecto de esta descripción, la cantidad de iones haluro (p. ej., fluoruro, cloruro, etc.) presentes antes de la calcinación del óxido sólido generalmente puede ser de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente

50 % en peso, alternativamente de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, alternativamente de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, alternativamente de aproximadamente 4 % en peso) a aproximadamente 10 % en peso, en peso del óxido sólido (p. ej., sílice-alúmina) antes de la calcinación. Una vez impregnado con el haluro, el óxido sólido halogenado puede secarse por cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado (p. ej., óxido sólido fluorado, óxido sólido clorado, etc.).

De forma similar, de acuerdo con otro aspecto más de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido sulfatado en forma de un sólido particulado. El óxido sólido sulfatado puede comprender sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sólido sulfatado puede tratarse además con un ion metálico de manera que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma por un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se realiza generalmente mediante la formación de una suspensión de alúmina en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en el que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

De acuerdo con un aspecto de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presentes antes de la calcinación del óxido sólido puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presentes antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con otro aspecto más de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presentes antes de la calcinación puede ser de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sólido sulfatado puede secarse por cualquier método adecuado que incluye, pero no se limita a, filtración con succión seguido de evaporación, secado en vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador adecuado para usar en la preparación de las composiciones catalíticas de esta descripción comprende un soporte activador de intercambio de iones, que incluye, pero no se limita a minerales o compuestos de silicato y aluminosilicato, bien con estructuras en capas o no en capas, y combinaciones de estos. En otro aspecto de esta descripción, pueden usarse los aluminosilicatos en capas, con intercambio de iones, tales como arcillas pilarizadas como soportes activadores. Cuando el soporte activador ácido comprende un soporte activador de intercambio de iones, puede tratarse opcionalmente con al menos un anión aceptor de electrones tal como los descritos previamente en la presente descripción, aunque típicamente el soporte activador de intercambio de iones no se trata con un anión aceptor de electrones.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador adecuado para su uso en las composiciones catalíticas de la presente descripción puede ser, o puede comprender, una arcilla pilarizada, tal como una montmorilonita pilarizada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de lo anterior. Además, cualquiera de estos soportes activadores puede tratarse opcionalmente con un ion metálico, como se describió previamente en la presente descripción para el soporte activador de óxido sólido.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador de esta descripción comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes activadores de mineral de arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos en capas, con intercambio de iones tales como arcillas pilarizadas.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, los materiales de arcilla de esta descripción engloban materiales bien en su estado natural o que se trataron con varios iones mediante humectación, intercambio iónico, o pilarización. Típicamente, el soporte activador de material de arcilla de esta descripción comprende arcillas que se han sometido a intercambio de iones con cationes grandes, que incluyen cationes complejos metálicos polinucleares altamente cargados. Sin embargo, los soportes activadores de material de arcilla de esta descripción también engloban arcillas que se han sometido a intercambio de iones con sales simples, que incluyen, pero no se limita a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III), y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte activador comprende una arcilla pilarizada. El término "arcilla pilarizada" se usa para hacer referencia a materiales de arcilla que se han sometido a intercambio de iones con cationes complejos metálicos grandes, típicamente polinucleares, altamente cargados. Los ejemplos no limitativos de tales iones incluyen iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. Así, el término pilarización se refiere a una reacción de intercambio simple en la que los cationes

intercambiables de un material de arcilla se reemplazan con iones grandes altamente cargados, tales como iones Keggin. Estos cationes poliméricos se inmovilizan entonces en las intercapas de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido metálico, que soportan efectivamente las capas de arcilla como estructuras semejantes a columnas. Así, una vez la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura de entramado expandida se mantiene y se aumenta la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño como una función del material aplicado y el material de arcilla parental usado. Las arcillas pilarizadas y o en pilarización se describen con más detalle en: T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, *Intercalation Chemistry*, (S. Whittington y A. Jacobson, Eds.) cap. 3, pág. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); documentos de Patentes de EE.UU. N.º 4,452,910; 5,376,611; y 4,060,480.

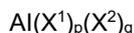
El proceso de pilarización utiliza minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede usarse cualquier arcilla pilarizada que pueda aumentar la polimerización de olefinas en la composición catalítica de la presente descripción. Por lo tanto, los minerales de arcilla adecuados para la pilarización incluyen, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, tanto dioctahédricas (Al) como trioctahédricas (Mg) y derivados de estas tales como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capa mixta; arcillas fibrosas que incluyen, pero no se limitan a sepiolitas, atapulgitas, y paligorskitas; una arcilla en serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier combinación de estas. En un aspecto, el soporte activador de arcilla pilarizada comprende bentonita o montmorilonita. El componente principal de la bentonita es montmorilonita.

En algunos aspectos de esta descripción, la arcilla pilarizada puede pretratarse. Por ejemplo, una bentonita pilarizada se pretrata por secado a aproximadamente 300 °C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque en la presente descripción se describe un pretratamiento ejemplar, debe entenderse que el precalentamiento puede llevarse a cabo a muchas otras temperaturas y tiempos, lo que incluye cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales se engloban por esta descripción.

El soporte activador usado para preparar las composiciones catalíticas de la presente descripción puede combinarse con otros materiales de soporte inorgánicos, que incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se usan incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, mezclas de estos, o cualquier combinación de estos.

En una realización, un proceso de fabricación de soportes activadores que comprende materiales de soporte inorgánicos puede incluir precipitación, coprecipitación, impregnación, gelificación, gelificación de poros, calcinación (hasta 900 °C), secado por pulverización, secado instantáneo, secado por rotación y calcinación, molienda, tamizado, y similares, o combinaciones de estos.

En una realización, un compuesto de organoaluminio adecuado para usar en la presente descripción comprende un compuesto de alquilaluminio. Por ejemplo, el compuesto de organoaluminio puede comprender un compuesto de trialquilaluminio, que tiene la fórmula general AlR_3 . Los ejemplos no limitativos de compuestos de trialquilaluminio adecuados para usar en la presente descripción incluyen triisobutilaluminio (TiBA o TiBAI); tri-n-butilaluminio (TNBA); tri-octil-butilaluminio (TOBA); trietilaluminio (TEA); y/u otros complejos de alquil-aluminio apropiados, o combinaciones de estos. Adicionalmente, pueden usarse compuestos de alquilaluminio parcialmente hidrolizados y/o aluminóxanos. En una realización, el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto representado por la fórmula general:



en la que X^1 es un haluro, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloamino o combinaciones de estos; X^2 es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; p está en el intervalo de 0 a 2; y q es (3 - p).

El polímero o la resina (p. ej., copolímero de PE) pueden formarse en varios artículos, que incluyen, pero no se limitan a tuberías, botellas, juguetes, recipientes, utensilios, productos de película, tambores, tanques, membranas, láminas, y revestimientos. Pueden usarse varios procesos para formar estos artículos, que incluyen, pero no se limitan a, extrusión, moldeo, moldeo rotacional, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado, soplado de lámina, lámina fundida, moldeo por soplado, y similares. Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores al copolímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueantes, fijadores; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes del fuego, antiestáticos, secuestrantes, absorbentes, potenciadores del olor, y agentes de degradación.

El copolímero de PE puede incluir otros aditivos adecuados. Tales aditivos pueden usarse individualmente o en combinación y pueden incluirse en la composición copolimérica antes, durante o después de la preparación del copolímero de PE como se describe en la presente descripción. Tales aditivos pueden añadirse mediante técnicas conocidas, por ejemplo, durante una etapa de extrusión o composición, tal como durante la granulación o el posterior

procesamiento en un artículo de uso final. En la presente descripción la descripción se referirá a un copolímero de PE aunque también se contempla una composición copolimérica que comprende el copolímero de PE y uno o más aditivos.

5 En una realización, el copolímero de PE puede comprender un copolímero de polietileno (PE) catalizado con metaloceno reticulado. En tal realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado puede obtenerse poniendo en contacto una resina base (p. ej., una resina base de copolímero de PE) con un aditivo, tal como, por ejemplo, un modificador de peróxido. Como se usa en la presente descripción, una "resina base" se refiere a una resina que no sufrió una modificación para mejorar la procesabilidad del tipo descrito en la presente descripción. En otras palabras, la resina base se refiere al material de partida del copolímero de PE al que se accede y se modifica de acuerdo con la presente descripción. De acuerdo con esto, la resina base puede incluir resina de copolímero de PE virgen o "pelusa" del reactor tal como se recuperó de un proceso de polimerización y antes de la adición de aditivos o modificadores y/o incluye resina de copolímero de PE recuperada de un proceso de polimerización que se sometió a un procesamiento adicional tal como granulación, que puede incluir la adición de un paquete de aditivos base del tipo comúnmente añadido a las resinas comerciales de copolímeros de PE (p. ej., antioxidantes, estabilizantes, etc.).

10 En una realización, una resina base de copolímero de PE puede tratarse con un modificador de peróxido (p. ej., puede añadirse un modificador de peróxido a una resina base de copolímero de PE) para producir un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado.

20 En una realización, una resina base de copolímero de PE puede tratarse con un modificador de peróxido (p. ej., puede añadirse un modificador de peróxido a una resina base de copolímero de PE) para producir un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado inducido por peróxido.

25 En una realización, el modificador de peróxido comprende un peróxido orgánico. Los ejemplos no limitativos de modificadores de peróxido adecuados para usar en la presente descripción incluyen 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; terc-butilperoxi 2-etilhexil carbonato; di-2-etilhexil peroxidicarbonato; terc-amil peroxipivalato; terc-butil peroxipivalato; di-(3,5,5-trimetilhexanoil) peróxido; peróxido de dilauroilo; peróxido de didecanoilo; 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato; peróxido de dibenzoilo; 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoil peroxi)hexano; terc-amil peroxi-2-etilhexanoato; terc-butil peroxi-2-etilhexanoato; terc-butil peroxi isobutirato; OO-t-amil-O-(2-etilhexil monoperoxi-carbonato); OO-t-butil O-isopropil monoperoxi-carbonato; OO-t-butil-O-(2-etilhexil) monoperoxi-carbonato; butil 4,4-di(t-butilperoxi)valerato; etil 3,3-di-(t-butilperoxi)butirato; y similares; o combinaciones de estos.

35 En una realización, el modificador de peróxido puede mejorar la procesabilidad del copolímero de PE (p. ej., copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado), como se describirá con más detalle más adelante en la presente descripción. Aunque no se pretende limitar a la teoría, el modificador de peróxido reticula las cadenas de copolímero y crea una ramificación de cadena larga, lo que mejora de esta manera las propiedades de fusión del copolímero de PE sin incrementar el peso molecular promedio del copolímero. Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, los polímeros de mayor peso molecular podrían impartir las propiedades físicas y/o mecánicas deseadas a los artículos fabricados (p. ej., tuberías); sin embargo, los polímeros de mayor peso molecular son más difíciles de procesar. Además, aunque no se pretende limitar a la teoría, la reticulación del copolímero de PE mediante el uso de peróxidos podría tener un efecto similar al de los polímeros de mayor peso molecular en las propiedades físicas y/o mecánicas de los artículos fabricados y una resistencia a la fusión y resistencia a la caída mejoradas, sin alterar la procesabilidad del copolímero.

40 En una realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado comprende reticulaciones. En tal realización, las reticulaciones pueden deberse al tratamiento de una resina base de copolímero de PE con un modificador de peróxido para producir el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado. En una realización, las reticulaciones pueden comprender enlaces CC establecidos entre hebras o cadenas de polímeros en cualquier patrón. Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, el modificador de peróxido puede iniciar reacciones de formación de radicales, lo que crea de esta manera radicales en las cadenas de polímeros que permiten la formación de enlaces C-C entre las cadenas de polímeros. Además, como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, cualquier cadena de polímero individual puede reticularse con más de una cadena de polímero.

50 En una realización, el modificador de peróxido puede emplearse (p. ej., añadirse a un copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción) como un polvo, como un lote maestro, en un portador (p. ej., polipropileno, carbonato de calcio, etc.), o combinaciones estos.

60 En una realización, una resina base de copolímero de PE puede ponerse en contacto con de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 400 ppm de modificador de peróxido, alternativamente de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 350 ppm de modificador de peróxido, o alternativamente de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 300 ppm de modificador de peróxido, basado en el peso total de la resina base de copolímero de PE. Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, el modificador de peróxido se añade a la resina base durante una etapa de procesamiento (p. ej., extrusión, formación de tubería, etc.), y al finalizar tal

etapa de procesamiento, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado resultante no contiene ninguna cantidad sustancial de modificador de peróxido, ya que el modificador de peróxido se consume y/o descompone durante la etapa de procesamiento. Aunque no se pretende limitar a la teoría, la vida media del modificador de peróxido es lo suficientemente corta como para que al final de la etapa de procesamiento en la que se empleó el modificador de peróxido, no pueda encontrarse ningún o sustancialmente ningún modificador de peróxido en el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado resultante. En una realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado, después del procesamiento para añadir el modificador de peróxido, comprende menos de aproximadamente 300 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 200 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 100 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 50 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 10 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 1 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 0,1 ppm de modificador de peróxido, o alternativamente menos de aproximadamente 0,01 ppm de modificador de peróxido, basado en el peso total del copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado.

En una realización, un monómero (p. ej., etileno) y un comonómero pueden polimerizarse usando las metodologías descritas en la presente descripción para producir un copolímero del tipo descrito en la presente descripción (p. ej., copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado). En una realización, el comonómero puede comprender hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. En una realización, el copolímero de PE es un polímero de etileno con uno o más comonómeros tales como alfa olefinas. Los ejemplos no limitativos de alfa olefinas adecuadas para usar como comonómeros en la presente descripción incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y similares, y combinaciones de estos. En una realización, el comonómero comprende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o combinaciones de estos. En una realización, el comonómero comprende 1-hexeno.

En una realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede comprender un comonómero en una cantidad mayor que aproximadamente 0,5 % en peso, alternativamente mayor que aproximadamente 0,6 % en peso, o alternativamente mayor que aproximadamente 1 % en peso, basado en el peso total del copolímero.

En una realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción se caracteriza por una densidad de aproximadamente 0,925 g/cc a aproximadamente 0,945 g/cc, alternativamente de aproximadamente 0,930 g/cc a aproximadamente 0,942 g/cc, o alternativamente de aproximadamente 0,934 g/cc a aproximadamente 0,939 g/cc, según se determina de acuerdo con ASTM D1505.

En una realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción es una resina bimodal. En la presente descripción, la "modalidad" de una resina de copolímero (p. ej., copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado) se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, la apariencia del gráfico de la fracción en peso del copolímero, la frecuencia, o el número como una función de su peso molecular. La fracción en peso del copolímero se refiere a la fracción en peso de las moléculas de un tamaño dado. Una resina de copolímero puede tener dos o más componentes que pueden distinguirse entre sí, por ejemplo, en función de su composición individual y/o distribución de peso molecular. Puede prepararse una curva de distribución de peso molecular para cada componente individual de la resina de copolímero.

Las curvas de distribución de peso molecular para los componentes individuales pueden superponerse en un gráfico común para formar la curva de distribución de peso para la resina de polímero como conjunto. Tras tal superposición, la curva resultante para la resina de polímero como conjunto puede ser multimodal o mostrar n picos distintos correspondientes a n componentes poliméricos de diferentes distribuciones de peso molecular. Por ejemplo, un polímero que tiene una curva de distribución de peso molecular que muestra un único pico puede referirse como un polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos puede referirse como un polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos puede referirse como un polímero trimodal, etc. Los polímeros que tienen una curva de distribución de peso molecular que muestra más de un pico pueden referirse colectivamente como resinas o polímeros multimodales (p. ej., copolímeros multimodales). Además, los picos distintos pueden corresponder a componentes que muestran características distintas. Por ejemplo, una resina de polímero bimodal (p. ej., copolímero bimodal) puede mostrar dos picos distintos que corresponden a dos componentes individuales de diferentes pesos moleculares. La modalidad del polímero puede determinarse usando cualquier metodología adecuada, tal como, por ejemplo, como se describe en ASTM D6474. La modalidad del polímero podría determinarse usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y/o cromatografía de permeación en gel (GPC).

En una realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado es una resina de copolímero de PE bimodal. En tal realización, el copolímero de PE comprende un componente de mayor peso molecular (HMW) y un componente de menor peso molecular (LMW). En tal realización, el componente de HMW puede estar presente en el copolímero de PE en una cantidad de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, alternativamente de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, o alternativamente de aproximadamente 18 % en peso a aproximadamente 22 % en peso, basado en el peso total del copolímero; mientras que el componente LMW puede estar presente en el copolímero de PE en una cantidad de aproximadamente 70 %

en peso a aproximadamente 90 % en peso, alternativamente de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 85 % en peso, o alternativamente de aproximadamente 78 % en peso hasta aproximadamente 82 % en peso, basado en el peso total del copolímero. Los componentes individuales de la composición de copolímero (p. ej., copolímero de PE catalizado por metalloceno reticulado) pueden obtenerse desconvolucionando un GPC del copolímero como se describe en la publicación de Estados Unidos N.º 20070298508 A1.

En una realización, el copolímero de PE catalizado por metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un peso molecular promedio en peso (M_w) de aproximadamente 150 kg/mol a aproximadamente 250 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 170 kg/mol a aproximadamente 240 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 190 kg/mol a aproximadamente 230 kg/mol; un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 15 kg/mol a aproximadamente 40 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 18 kg/mol a aproximadamente 37 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 20 kg/mol a aproximadamente 35 kg/mol; y un peso molecular promedio z (M_z) de aproximadamente 600 kg/mol a aproximadamente 800 kg/mol, alternativamente de aproximadamente 615 g/mol a aproximadamente 790 kg/mol; o alternativamente de aproximadamente 620 kg/mol a aproximadamente 780 kg/mol. El peso molecular promedio en peso describe el promedio en tamaño (p. ej., distribución de peso molecular) de una composición de polímero y puede calcularse de acuerdo con la ecuación 1:

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

en donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Todos los promedios de peso molecular se expresan en gramo por mol (g/mol) o Daltons (Da), o en kg/mol o kDa. El peso molecular promedio en número es el promedio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales y puede calcularse mediante la medición del peso molecular M_i de N_i moléculas de polímero, la suma de los pesos, y la división por el número total de moléculas de polímero, de acuerdo con la ecuación 2:

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

en donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . El peso molecular promedio z es un peso molecular de orden superior que se calcula de acuerdo con la ecuación 3:

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (3)$$

en donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i .

En una realización, un copolímero de PE catalizado por metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por una distribución de peso molecular (MWD) de aproximadamente 4 a aproximadamente 18, alternativamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 16, o alternativamente de aproximadamente 8 a aproximadamente 14. La MWD es la relación de M_w respecto a M_n (M_w/M_n), que también puede denominarse índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente polidispersidad.

En una realización, un copolímero de PE catalizado por metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse además por un índice de fluidez (MI) bajo una fuerza de 2,16 kg de aproximadamente 0,2 gramos por 10 minutos (g/10 min) a aproximadamente 0,8 g/10 min, alternativamente de aproximadamente 0,25 g/10 min a aproximadamente 0,75 g/10 min, o alternativamente de aproximadamente 0,3 g/10 min a aproximadamente 0,7 g/10 min. El índice de fluidez se refiere a la cantidad de un polímero que puede forzarse a través de un orificio indexador de fusión de 0,0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a la fuerza indicada en diez minutos a 190 °C, según se determina de acuerdo con ASTM D1238.

En una realización, un copolímero de PE catalizado por metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse además por un índice de fluidez (I_5) bajo una fuerza de 5 kg de aproximadamente 1

g/10 min a aproximadamente 4 g/10 min, alternativamente de aproximadamente 1,5 g/10 min a aproximadamente 3,5 g/10 min, o alternativamente de aproximadamente 2 g/10 min a aproximadamente 3 g/10 min.

5 Un copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción se caracteriza además por un índice de fluidez de alta carga (HLMI) bajo una fuerza de 21,6 kg de aproximadamente 6 g/10 min a aproximadamente 25 g/10 min, alternativamente de aproximadamente 6 g/10 min a aproximadamente 20 g/10 min, alternativamente de aproximadamente 8 g/10 min a aproximadamente 21 g/10 min, o alternativamente de aproximadamente 11 g/10 min a aproximadamente 17 g/10 min.

10 En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un parámetro 'a' de Carreau-Yasuda de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8, alternativamente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,7, o alternativamente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6. El parámetro Carreau-Yasuda 'a' (CY-a) se define como un parámetro de amplitud reológica. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizallamiento tipo Newtoniano y de ley de la potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de un polímero, que a su vez es una función de la estructura o arquitectura molecular del polímero. El parámetro CY-a puede obtenerse tras asumir la regla de Cox-Merz y calcularse mediante el ajuste de las curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa por la ecuación 4:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_0 \left[1 + (\tau_\eta \omega)^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4)$$

25

en donde

30

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de cizallamiento compleja (Pa-s);

η_0 = viscosidad de cizallamiento cero (Pa-s) [define la meseta newtoniana];

ω = frecuencia angular de deformación por cizallamiento oscilante (es decir, velocidad de cizallamiento (1/s));

35

a = parámetro de amplitud reológica;

τ_η = tiempo de relajación viscosa (s) [describe la localización en el tiempo de la región de transición];

40

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

45 Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de la potencia n se mantiene a un valor constante (es decir, 0,1818). Las viscosidades de cizallamiento dinámicas pueden medirse experimentalmente, y los datos pueden ajustarse a la ecuación 4 de CY para determinar los valores η_0 y otros parámetros reológicos. Los detalles de la significancia e interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, volumen 1, Fluid Mechanics, 2a Edición, John Wiley & Sons (1987).

50 La viscosidad de cizallamiento cero (η_0) o η_{00} se refiere a la viscosidad del copolímero a una velocidad de cizallamiento cero y es indicativa de la estructura molecular de los materiales. Además, para fundidos de polímeros, la viscosidad de cizallamiento cero es frecuentemente un indicador útil de atributos de procesamiento tales como resistencia a la caída en la extrusión de tuberías, resistencia a la fusión en el moldeo por soplado y tecnologías espumantes y estabilidad de las burbujas en el soplado de películas. Por ejemplo, cuanto mayor sea la viscosidad de cizallamiento cero, mejor será la resistencia a la fusión o la estabilidad de las burbujas. En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por una viscosidad de cizallamiento cero (η_0), definido por la ecuación 4, en el intervalo de aproximadamente $5,0 \times 10^4$ Pa-s a aproximadamente $8,0 \times 10^5$ Pa-s, alternativamente de aproximadamente $5,0 \times 10^4$ Pa-s a aproximadamente $7,0 \times 10^5$ Pa-s, o alternativamente de aproximadamente $6,0 \times 10^4$ Pa-s a aproximadamente $7,0 \times 10^5$ Pa-s.

60

65 En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un tiempo de relajación viscosa (τ_η), definido por la ecuación 4, de aproximadamente 0,4 segundos a aproximadamente 11 segundos, alternativamente de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 9 segundos, alternativamente de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 8 segundos, o alternativamente de aproximadamente 0,6 segundos a aproximadamente 7 segundos. La velocidad de

relajación se refiere a los tiempos de relajación viscosa del copolímero y es indicativa de una distribución de tiempos de relajación asociada con la amplia distribución de los pesos moleculares.

5 En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse adicionalmente por una η_{100} (eta₁₀₀) de aproximadamente 1000 Pa-s a aproximadamente 4000 Pa-s, alternativamente de aproximadamente 1000 Pa-s a aproximadamente 3500 Pa-s, alternativamente de aproximadamente 1500 Pa-s a aproximadamente 3000 Pa-s, o alternativamente de aproximadamente 2000 Pa-s a aproximadamente 3000 Pa-s, en donde η_{100} es la viscosidad del copolímero expresada en Pa-s y medida a 190 °C y una velocidad de cizallamiento de 100 rad/s. Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, las mejoras en el procesamiento (p. ej., una procesabilidad mejorada) pueden incluir una disminución en la presión del cabezal durante un proceso de extrusión. La viscosidad a 100 rad/s es un indicador útil que se correlaciona con la presión de extrusión en los procesos de polímeros: cuanto menor sea η_{100} , cuanto menor es la presión del cabezal, más mejora la procesabilidad.

15 En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por un módulo de Young de aproximadamente 827 MPa a aproximadamente 1310 MPa (aproximadamente 120 kpsi a aproximadamente 190 kpsi), alternativamente de aproximadamente 862 MPa a aproximadamente 1276 MPa (aproximadamente 125 kpsi a aproximadamente 185 kpsi), o alternativamente de aproximadamente 896 MPa a aproximadamente 1241 MPa (de aproximadamente 130 kpsi a aproximadamente 180 kpsi). El módulo de Young, que también se conoce como módulo de tracción o módulo elástico, puede expresarse en kpsi y es una medida de la rigidez de un material, y generalmente se define como la relación de la tensión a lo largo de un eje sobre la deformación a lo largo de ese eje en el intervalo de tensión en el que se aplica la ley de Hooke (p. ej., la relación de la tasa de cambio de tensión con la deformación). El módulo de Young de un copolímero de PE puede determinarse experimentalmente a partir de la pendiente de una curva de tensión-deformación creada durante las pruebas de tracción realizadas en una muestra de un material de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

25 En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse adicionalmente por una resistencia a la tracción en el punto de rotura mayor que aproximadamente 24,1 MPa (3500 psi), alternativamente mayor que aproximadamente 27,6 MPa (4000 psi), alternativamente mayor que aproximadamente 31,0 MPa (4500 psi), alternativamente de aproximadamente 24,1 MPa a aproximadamente 41,4 MPa (aproximadamente 3500 psi a aproximadamente 6000 psi), alternativamente de aproximadamente 27,6 MPa a aproximadamente 37,9 MPa (aproximadamente 4000 psi a aproximadamente 5500 psi), o alternativamente de aproximadamente 31,0 MPa a aproximadamente 34,5 MPa (aproximadamente 4500 psi a aproximadamente 5000 psi). Generalmente, la resistencia a la tracción en el punto de rotura (también conocida como resistencia a la rotura) de un material (p. ej., un polímero) puede definirse como la tensión longitudinal máxima que un material (p. ej., un polímero) puede soportar antes del rasgado (p. ej., antes de que el material o el copolímero se rompa), y se expresa comúnmente en psi. Además, la resistencia a la tracción en el punto de rotura se refiere a la tensión de tracción en el momento en que se destruye el material. La resistencia a la tracción en el punto de rotura de un copolímero de PE puede determinarse de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

30 En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse adicionalmente por una resistencia a la tracción en el punto de fluencia de aproximadamente 17,9 MPa a aproximadamente 20,7 MPa (aproximadamente 2600 psi a aproximadamente 3000 psi), alternativamente de aproximadamente 18,3 MPa a aproximadamente 20,3 MPa (aproximadamente 2650 psi a aproximadamente 2950 psi), o alternativamente de aproximadamente 18,6 MPa a aproximadamente 20,0 MPa (aproximadamente 2700 psi a aproximadamente 2900 psi). Generalmente la resistencia a la tracción en el punto de fluencia (también conocido como punto de rendimiento) de un material (p. ej., un polímero) puede definirse como la tensión a la que un material (p. ej., un polímero) comienza a deformarse plásticamente (en oposición a elásticamente), y se expresa comúnmente en psi. Además, la resistencia a la tracción en el punto de fluencia se refiere a la tensión de tracción donde se admite un incremento en la expansión sin un aumento de peso en una curva de tensión-deformación. La resistencia a la tracción en el punto de fluencia de un copolímero de PE puede determinarse de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

35 En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse adicionalmente por un porcentaje de alargamiento en la rotura mayor que aproximadamente 450 %, alternativamente mayor que aproximadamente 500 %, alternativamente mayor que aproximadamente 550 %, alternativamente de aproximadamente 450 % a aproximadamente 800 %, alternativamente de aproximadamente 500 % a aproximadamente 700 %, o alternativamente de aproximadamente 550 % a aproximadamente 650 %). Generalmente, el porcentaje de alargamiento en la rotura (también conocido como resistencia a la rotura o deformación por fractura) de un material (p. ej., un polímero) puede definirse como la relación porcentual entre la longitud modificada y la longitud inicial después de la rotura de la muestra de prueba (p. ej., material, polímero). El porcentaje de alargamiento en la rotura expresa la capacidad de un material para resistir cambios de forma sin formación de grietas. Además, el alargamiento en la rotura se refiere al alargamiento que corresponde a la resistencia a la rotura por tracción. El porcentaje de alargamiento en la rotura de un copolímero de PE puede determinarse de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse además por un porcentaje de alargamiento de fluencia de aproximadamente 80 % a aproximadamente 20 %), alternativamente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 17 %, o alternativamente de aproximadamente 10 %) a aproximadamente 15 %. Generalmente, el porcentaje de alargamiento de fluencia de un material (p. ej., un polímero) puede definirse como la relación porcentual entre la longitud en el punto de rendimiento y la longitud inicial de la muestra de prueba (p. ej., material, polímero), y se expresa comúnmente en psi. El porcentaje de alargamiento de fluencia de un copolímero de PE puede determinarse de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse adicionalmente por un tiempo de inducción oxidativa (OIT) mayor que aproximadamente 100 minutos (min), alternativamente de aproximadamente 100 min a aproximadamente 350 min, alternativamente de aproximadamente 150 min a aproximadamente 300 min, o alternativamente de aproximadamente 190 min a aproximadamente 285 min. Generalmente, el OIT puede definirse como el tiempo entre la fusión de un material (p. ej., un polímero) y el inicio de la descomposición bajo condiciones isotérmicas, y se expresa comúnmente en min. Habitualmente, la atmósfera es nitrógeno hasta la fusión y después oxígeno. El OIT generalmente mide el nivel de estabilización térmica del material (p. ej., un polímero) probado y puede realizarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El OIT de un copolímero de PE puede determinarse de acuerdo con ASTM D3895.

En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse adicionalmente por una temperatura de inducción oxidativa mayor que aproximadamente 220 °C, alternativamente de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 325 °C, alternativamente de aproximadamente 225 °C a aproximadamente 325 °C, alternativamente de aproximadamente 235 °C a aproximadamente 325 °C, o alternativamente de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 325 °C. Generalmente, la temperatura de inducción oxidativa de un material (p. ej., polímero) puede definirse como la temperatura del inicio de la oxidación. La temperatura de inducción oxidativa de un material (p. ej., polímero) puede medirse por DSC y se expresa comúnmente en °C. La temperatura de inducción oxidativa de un copolímero de PE puede determinarse de acuerdo con ASTM D3895.

Un copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción se caracteriza además por tener geles presentes en una cantidad de menos de aproximadamente 3230 geles/m² (300 geles/pies cuadrados (pies cuadrados)), alternativamente menos de aproximadamente 2690 geles/m² (250 geles/pies cuadrados), o alternativamente menos de aproximadamente 2150 geles/m² (200 geles/pies cuadrados), en donde los geles pueden tener un tamaño mayor que aproximadamente 200 micras. Generalmente, los geles son polímeros reticulados y/o de mayor peso molecular (p. ej., polietileno) en forma de partículas discretas. Los geles en el copolímero de PE se midieron mediante la extrusión de una película moldeada de 1 mm de espesor en un extrusor de tornillo simple Killion de 3,18 cm (1,25") con una matriz de ranura. Se usó un contador de gel OCS (Optical Control Systems, GmbH) modelo FS5 con una fuente de luz en modo de transmisión con el nivel de gris establecido en 170 para detectar el número de geles de más de aproximadamente 200 micras de tamaño.

Los polímeros del tipo descrito en la presente descripción (p. ej., copolímeros de PE) pueden conformarse en artículos de fabricación o artículos de uso final usando cualquier técnica adecuada conocida en la técnica, tal como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoformado, y fundición. Los polímeros del tipo descrito en la presente descripción (p. ej., copolímeros de PE) pueden mostrar una procesabilidad mejorada, cuando se procesan en presencia de modificadores de peróxido.

En una realización, el copolímero comprende PE (p. ej., copolímeros de PE) que pueden fabricarse en una tubería por extrusión. La extrusión se refiere a un método para fabricar una tubería polimérica que comprende extruir el polímero o copolímero en estado fundido a través de una matriz para enfriar y formar la tubería polimérica. En lo sucesivo la descripción se referirá a una tubería de copolímero de PE aunque también se contemplan otros artículos poliméricos.

La extrusión de tuberías en los términos más simples se realiza mediante el transporte de gránulos de polímero sólido a través de la acción de un tornillo giratorio seguido de la compactación y fusión de los gránulos a través de la aplicación de calor y fuerzas de deformación en cizalla; la masa fundida homogénea de polímero se transporta después a una matriz para formar el perfil deseado en última instancia. Para la fabricación de tuberías el extruido (fundido que sale de la matriz), que tiene forma anular, se forma y se enfría a través de una serie de tanques de vacío y enfriamiento por agua. Existen numerosos tipos de materias primas en la extrusión de tuberías. La materia prima polimérica puede ser una resina de polietileno prepigmentada o puede ser una mezcla de polietileno natural y concentrado de color (denominado "mezclas de sal y pimienta"). En América del norte, la materia prima más común para la extrusión de tuberías es "mezclas de sal y pimienta". En Europa y otras áreas del mundo, la materia prima más común para la extrusión de tuberías es la resina de polietileno prepigmentada. La materia prima se controla rígidamente para obtener el producto terminado (tubería) adecuado y las especificaciones finales del consumidor. En una realización de "mezcla de sal y pimienta", el concentrado de color es una resina portadora de polietileno cargada con hasta 40 por ciento en peso de partículas de negro de humo; este concentrado se introduce para mantener aproximadamente el 2,5 por ciento en peso de la concentración de negro de humo en la tubería final. En otra realización de "mezcla de sal y pimienta", el concentrado de color es una resina portadora de polietileno cargada con

pigmentos amarillos u otros pigmentos de color, y el concentrado se introduce a una concentración de hasta el 2,0 por ciento en peso de la formulación final.

5 La materia prima se alimenta después a una extrusora. El sistema extrusor más común para la producción de tuberías es un extrusor de un solo tornillo. El propósito de la extrusora es fundir, homogeneizar y transportar los gránulos de polietileno. Las temperaturas de extrusión generalmente están en el intervalo de 170 °C a 260 °C, dependiendo del diseño del tornillo del extrusor y las propiedades de flujo del polietileno.

10 En una realización, la materia prima comprende una resina base de copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción y un modificador de peróxido del tipo y las cantidades descritas en la presente descripción para producir un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado que tiene las propiedades descritas en la presente descripción.

15 El polímero fundido (p. ej., copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado fundido) se hace pasar a través de una matriz anular para dar forma a la masa fundida. El polímero fundido, en forma anular, habitualmente es forzado a través de un tanque de conformación o formación mientras se enfría simultáneamente desde el exterior usando una pulverización de agua. Si bien el diámetro de la tubería es una consecuencia directa de las dimensiones de la matriz y del manguito de dimensionamiento, el grosor de la pared de la tubería depende del espacio de la matriz y también de la velocidad de extracción empleada.

20 A continuación, la tubería se enfría y solidifica en las dimensiones deseadas. El enfriamiento se logra mediante el uso de varios tanques de agua donde la tubería exterior se sumerge en agua o se pulveriza agua en el exterior de la tubería. La tubería se enfría desde la superficie exterior a la superficie interior. La pared interior y las superficies interiores de la tubería pueden permanecer calientes durante un largo período de tiempo, ya que el polietileno es un mal conductor del calor. Finalmente, el tubo de copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado se imprime y se enrolla o se corta a medida.

25 Muchas de las fallas de campo en aplicaciones de tuberías (p. ej., aplicaciones de tuberías de presión) son atribuibles al crecimiento lento de grietas (SCG). Esto llevó al desarrollo de muchos ensayos a escala de laboratorio, tal como el Ensayo de tracción de muesca en el borde de Pennsylvania (PENT; ASTM F1473), para predecir la resistencia al SCG de varios polietilenos. En el ensayo PENT, una muestra de polietileno con muescas se somete a fluencia mediante la aplicación de una carga de tracción constante a 80 °C. La carga aplicada es tal que la tensión inicial es de 2,4 MPa o 3,8 MPa. El tiempo de falla se registra y se informa. Un mayor tiempo de falla se correlaciona con una mayor resistencia al SCG. En términos generales, incrementar la densidad de la resina disminuye los tiempos de falla PENT. La resistencia al crecimiento lento de grietas puede cuantificarse como tiempos de falla (p. ej., tiempos de falla PENT).

30 En una realización, un tubo de copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede mostrar una resistencia al crecimiento lento de grietas mayor que aproximadamente 500 h, alternativamente mayor que aproximadamente 1000 h, o alternativamente mayor que aproximadamente 2000 h, en donde la resistencia al crecimiento lento de grietas se define como el tiempo de falla PENT.

35 Dado que muchas fallas de campo en aplicaciones de tuberías (p. ej., tuberías de presión para el transporte de gas) son atribuibles a un modo de fractura frágil denominado SCG, a menudo se evalúa la resistencia al SCG de las tuberías. Un método para evaluar la resistencia al SCG es determinar la relación de estiramiento natural a tracción (NDR de tracción) de la resina. Existe alguna evidencia de que la NDR de tracción se relaciona directamente con la resistencia al SCG del PE de manera tal que cuanto menor sea la NDR de tracción mayor será la resistencia al SCG. Puede encontrarse una descripción de la correlación del SCG con la NDR de tracción en: E. Laurent, Comprehensive Evaluation of the Long-Term Mechanical Properties of PE100 Resin Meeting the Requirements of Modern Installation Techniques, Plastic Pipes XI Proceedings of the International Conference, editorial de Woodhead limitado (2001); y en un artículo de L. Hubert, y otros publicado en 2002 en el Journal of Applied Polymer Science volumen 84 página 2308.

40 En una realización, una tubería de copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede mostrar una NDR de tracción de aproximadamente 380 % a aproximadamente 500 %, alternativamente de aproximadamente 400 % a aproximadamente 475 %, o alternativamente de aproximadamente 420 % a aproximadamente 450 %. La NDR de tracción puede determinarse realizando experimentos estándar de tensión de tracción-deformación en muestras de hueso de perro a una velocidad de deformación de 51 mm/min de acuerdo con ASTM D638.

45 Un ensayo de impacto de Charpy modificado, conocido como Ensayo de impacto de Charpy con muescas por cuchilla, se convirtió en un indicador útil de la resistencia a las fracturas de propagación rápida de grietas (RCP). Este ensayo modificado de Charpy se describe en detalle en ASTM F2231. Este ensayo implica medir la energía del impacto cuando una placa rectangular moldeada delgada (con una muesca por cuchilla) se impacta por un péndulo oscilante. Este ensayo puede realizarse a múltiples temperaturas; lo que permite determinar la temperatura a la que el modo de falla cambia de dúctil a quebradizo. Los resultados de este ensayo son los siguientes: (i) energía de impacto (en julios) a temperatura ambiente y (ii) la temperatura más baja a la cual la falla fue claramente dúctil (rotura de bisagra con una

energía de impacto $> 0,15$ J); por conveniencia, esta temperatura se denominará temperatura de Charpy (p. ej., temperatura crítica de dúctil a frágil de Charpy, T_{db} de Charpy). En términos generales, una energía de impacto a temperatura ambiente mayor y una menor T_{db} de Charpy significan que la tubería resultante tendrá mejor resistencia a la RCP. La energía de impacto de Charpy es una medida de la resistencia al impacto de un artículo.

En una realización, un tubo de copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede mostrar una temperatura T_{db} de Charpy de aproximadamente -35 °C a aproximadamente -10 °C, alternativamente de aproximadamente -35 °C a aproximadamente -15 °C, o alternativamente de aproximadamente -30 °C a aproximadamente -20 °C.

En una realización, una tubería de copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede mostrar una energía de impacto de Charpy de aproximadamente $0,9$ J a aproximadamente $3,0$ J, alternativamente de aproximadamente $1,0$ J a aproximadamente $3,0$ J, alternativamente de aproximadamente $0,9$ J a aproximadamente $2,5$ J, o alternativamente de aproximadamente $1,6$ J a aproximadamente $2,0$ J, según se determina de acuerdo con la prueba de impacto de Charpy con muesca por cuchilla ASTM F2231 a temperatura ambiente.

En una realización, una tubería de copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede caracterizarse por el grado en que puede resistir la propagación rápida de grietas (RCP). El ensayo de estado estacionario a pequeña escala (S4) es el estándar actual para medir la resistencia a la RCP de las tuberías de polietileno. En el ensayo S4, las muestras de tubería tienen siete diámetros de largo y se sellan en ambos extremos y se presurizan con aire. Típicamente, las muestras de tubería se acondicionan externamente a la temperatura de prueba y después se trasladan a la plataforma de S4 para el ensayo. Un golpeador afilado con filo de cincel impacta la tubería en un extremo y provoca una grieta rápida a través de la sección principal de la tubería. Mientras se propaga la grieta, los deflectores internos del disco espaciados a lo largo de la longitud de la tubería suprimen la descompresión axial por delante, de modo que la presión en la punta de la grieta es aproximadamente igual a la presión de prueba durante todo el curso del crecimiento de la grieta. Esto promueve el crecimiento de grietas en estado estacionario. Además, en el ensayo S4, una jaula de contención alrededor del espécimen evita el ensanchamiento de la tubería. Esto también limita el modo de falla a la propagación de grietas en estado estacionario mientras minimiza el estallido transitorio dúctil. Los detalles y procedimientos del ensayo S4 se describen en la norma ISO 13477. El ensayo puede realizarse a una temperatura fija para determinar la presión crítica (P_c) requerida para mantener la RCP. Alternativamente, una serie de ensayos a una presión operativa dada/fija (habitualmente 5 bar) y a varias temperaturas puede usarse para medir la temperatura crítica (T_c) para sostener la RCP. En términos generales, la temperatura de una tubería debe estar por debajo de un límite crítico incluso para que se inicie la RCP. Una vez que se inicia la RCP, la presión dentro de la tubería debe exceder un valor crítico para mantener la propagación de grietas en estado estable. Por lo tanto, para una tubería, la temperatura crítica de S4 baja ($S4 T_c$) y la presión crítica de S4 alta ($S4 P_c$) ayudarán a minimizar las fallas por RCP. Cuanto menor sea la temperatura crítica de S4 mejor, ya que da como resultado un intervalo de temperatura de uso final más amplio para la tubería.

En una realización, un tubo de copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción, que tiene un diámetro exterior nominal de $5,08$ cm (2 pulgadas) con una relación de diámetro estándar ($SDR = OD/t$, donde t = espesor de pared) de aproximadamente 11 (es decir, tubería DR11 de 2"), puede tener una temperatura crítica de S4 de aproximadamente -30 °C a aproximadamente -10 °C, alternativamente de aproximadamente -25 °C a aproximadamente -15 °C, o alternativamente de aproximadamente -25 °C a aproximadamente -20 °C, según se determina de acuerdo con ISO 13477.

En una realización, una tubería de copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción, que tiene un diámetro exterior nominal de $5,08$ cm (2 pulgadas) con una relación de diámetro estándar ($SDR = OD/t$, donde t = espesor de pared) de aproximadamente 11 (es decir, tubería DR11 de 2"), puede tener una presión crítica de S4 mayor que aproximadamente $1,2$ MPa (12 bar), alternativamente mayor que aproximadamente $1,0$ MPa (10 bar), o alternativamente mayor que aproximadamente $0,5$ MPa (5 bar), según lo determinado a 0 °C de acuerdo con ISO 13477.

En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede mostrar uno o más tipos de fractura por fusión durante el procesamiento y formación por fusión del polímero tal como moldeo por extrusión. El tipo, la extensión, y las condiciones bajo las cuales el polímero fundido experimenta fractura por fusión pueden variar dependiendo de la microestructura del polímero. Generalmente, el comportamiento de la fractura por fusión de los polímeros puede investigarse usando reometría capilar.

La reometría capilar es una técnica mediante la cual una muestra se somete a extrusión a través de una matriz de dimensiones definidas y la caída de presión de cizallamiento a través de la matriz se registra a velocidades de flujo volumétrico establecidas. En una realización, un copolímero de PE del tipo descrito en la presente descripción puede someterse a un experimento de extrusión capilar para caracterizar su comportamiento de fractura por fusión. El experimento de extrusión capilar puede llevarse a cabo usando cualquier metodología adecuada. Por ejemplo, los experimentos de extrusión capilar pueden llevarse a cabo a 190 °C, usando un reómetro capilar de doble diámetro (Rosand RH-7, Malvern) operado en modo de velocidad constante. Puede usarse una matriz capilar con 1 mm de

diámetro y 16 mm de longitud y una matriz de orificio con 1 mm de diámetro. El ángulo de entrada para las matrices puede ser de 180 °, y la relación de contracción del barril de depósito respecto a la matriz puede ser de aproximadamente 15. Puede realizarse una prueba de velocidad de cizallamiento gradual para una muestra dada para obtener la velocidad de cizallamiento aparente de la pared ($\dot{\gamma}_A$) y la tensión de cizallamiento aparente de la pared (σ_A) de acuerdo con la ecuación 5:

$$\dot{\gamma}_A = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad y \quad \sigma_A = \frac{R \Delta P}{2 L} \quad (5)$$

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

$$\sigma_w = \frac{R (\Delta P - P_o)}{2 L} \quad y \quad \dot{\gamma}_w = \left(\frac{3+b}{4} \right) \dot{\gamma}_A \quad (6)$$

donde P_o es la presión medida para la matriz de orificio y $b = d(\log \dot{\gamma}_A)/d(\log \sigma_w)$. Los extruidos pueden recolectarse a diferentes velocidades de cizallamiento y pueden obtenerse imágenes usando un microscopio óptico para identificar tensiones críticas de inicio y velocidades de cizallamiento de las fracturas por fusión.

Como apreciará un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, los resultados experimentales de fractura por fusión realizados por reometría capilar, en donde pueden observarse visualmente varias muestras, son una representación del comportamiento de la fractura por fusión del polímero.

Generalmente, la tubería de plástico extruido que sale de una matriz anular puede solidificarse en un tanque de enfriamiento largo pulverizando la superficie exterior con agua fría. La superficie interior de la tubería puede tardar mucho tiempo en solidificarse a medida que la solidificación progresa radialmente hacia adentro. Esto podría dar como resultado un flujo de polímero fundido por el interior de la tubería. Este flujo por gravedad del material extruido fundido se denomina caída, y puede causar una grave falta de uniformidad en el espesor de la pared de la tubería, particularmente en tuberías de paredes gruesas de gran diámetro.

En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede formarse en tuberías que tengan un diámetro de hasta 20,3 cm (8 pulgadas) y mayor, alternativamente mayor que aproximadamente 25,4 cm (10 pulgadas), o alternativamente mayor que aproximadamente 30,5 cm (12 pulgadas). En tal realización, las tuberías formadas a partir del copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción pueden estar sustancialmente libres de flacidez o caída. En una realización, las tuberías formadas a partir de un copolímero de PE (p. ej., resina base de copolímero de PE) similar al copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción, pero que no se trató con el modificador de peróxido, podrían presentar problemas de caída cuando el diámetro de las tuberías es mayor que aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas), alternativamente mayor que aproximadamente 10 pulgadas, o alternativamente mayor que aproximadamente 12 pulgadas. En una realización, una tubería de copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado puede caracterizarse por un espesor de pared de tubo uniforme, en donde la tubería puede tener un diámetro de hasta aproximadamente 8 pulgadas, alternativamente mayor que aproximadamente 10 pulgadas, o alternativamente mayor que aproximadamente de 12 pulgadas.

En una realización, un copolímero de PE catalizado con metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción cuando se forma en una tubería puede tener una magnitud de oscilación de presión de barra deslizante que disminuye en al menos 0,5 %, alternativamente disminuye en al menos 1 %, o alternativamente disminuye al menos un 5 % en comparación con una resina base de copolímero de PE similar (p. ej., copolímero de PE que no se trató con un modificador de peróxido) que se formó en una tubería de dimensiones similares. Se cree que las fracturas por barra deslizante (SSF) ocurren cuando la tensión de cizallamiento en la pared de la matriz excede la tensión crítica. Cuando esto ocurre, la masa fundida se mueve hacia adelante como un tapón, y alivia la presión detrás de ella y permite que los segmentos orientados de la cadena retrocedan un poco. Una vez que se alivia la presión, la velocidad de movimiento del polímero disminuye y restablece la condición de límite antideslizante. Durante las SSF, la presión dentro de la matriz fluctúa y la salida del polímero es inestable. La magnitud de la oscilación de presión de las SSF se registra y se correlaciona con la aparición de fracturas por fusión.

En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la presente descripción puede mostrar una procesabilidad mejorada como se indica por el valor N_{100} que es la curva de viscosidad de pendiente a una frecuencia de 100 rad/s. El N_{100} es a menudo un indicador útil de salida en procesos de polímeros. En una realización, un copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado del tipo descrito en la

presente descripción puede tener una N_{100} que se incrementa en al menos un 2 %, alternativamente se incrementa en al menos un 4 %, o alternativamente se incrementa en al menos un 5 % en comparación con un N_{100} de un copolímero de PE similar que no se trató con un modificador de peróxido (p. ej., resina base de copolímero de PE).

5 En una realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado puede ser un copolímero bimodal de etileno con más de aproximadamente 0,5 % en peso de 1-hexeno, basado en el peso total del copolímero; catalizado con un sistema de catalizador de metaloceno dual que comprende un metaloceno MTE-A caracterizado por la estructura (5) y un metaloceno MTE-B caracterizado por la estructura (15); y tratado con 100 ppm de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, basado en el peso total del copolímero; en donde el componente de HMW está presente
10 en el copolímero en una cantidad de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 25 % en peso; y en donde el componente de LMW está presente en el copolímero en una cantidad de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 85 % en peso), basado en el peso total del copolímero. En tal realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado puede caracterizarse por una η_0 mayor que aproximadamente 1×10^5 Pa-s, y por una η_{100} de más de aproximadamente 1900 Pa-s.

15 En una realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado puede ser un copolímero bimodal de etileno con más de aproximadamente 0,5 % en peso de 1-hexeno, basado en el peso total del copolímero; catalizado con un sistema de catalizador de metaloceno dual que comprende un metaloceno MTE-A caracterizado por la estructura (5) y un metaloceno MTE-B caracterizado por la estructura (15); y tratado con 200 ppm de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, basado en el peso total del copolímero; en donde el componente de HMW está presente
20 en el copolímero en una cantidad de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 25 % en peso; y en donde el componente LMW está presente en el copolímero en una cantidad de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 85 % en peso, basado en el peso total del copolímero. En tal realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado puede caracterizarse por una η_0 mayor que aproximadamente 2×10^5 Pa-s, y por una η_{100} de más de aproximadamente 1900 Pa-s.

25 En una realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado puede ser un copolímero bimodal de etileno con más de aproximadamente 0,5 % en peso de 1-hexeno, basado en el peso total del copolímero; catalizado con un sistema de catalizador de metaloceno dual que comprende un metaloceno MTE-A caracterizado por la estructura (5) y un metaloceno MTE-B caracterizado por la estructura (15); y tratado con 300 ppm de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, basado en el peso total del copolímero; en donde el componente de HMW está presente
30 en el copolímero en una cantidad de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 25 % en peso; y en donde el componente de LMW está presente en el copolímero en una cantidad de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 85 % en peso, basado en el peso total del copolímero. En tal realización, el copolímero de PE catalizado por metaloceno reticulado puede caracterizarse por una η_0 mayor que aproximadamente $3,5 \times 10^5$ Pa-s, y por una η_{100} de más de aproximadamente 2000 Pa-s.

35 En una realización, las tuberías producidas a partir de copolímeros de esta descripción (p. ej., copolímeros de PE catalizados con metaloceno reticulado) pueden mostrar ventajosamente propiedades mecánicas mejoradas (p. ej., propiedades de impacto, resistencia a la propagación de grietas, etc.) y procesabilidad (p. ej., flacidez o caída baja), en comparación con las tuberías producidas a partir de copolímeros de PE similares que no se trataron con un modificador de peróxido (p. ej., resina base de copolímero de PE). En una realización, las tuberías producidas a partir de copolímeros de esta descripción (p. ej., copolímeros de PE catalizados por metaloceno reticulado) pueden tener
40 ventajosamente diámetros mayores (p. ej., con propiedades mecánicas conservantes) en comparación con las tuberías producidas a partir de copolímeros de PE similares que no se trataron con un modificador de peróxido (p. ej., resina base de copolímero de PE). Generalmente, las tuberías de mayor diámetro pueden fabricarse a partir de polímeros bimodales con un alto contenido de un componente de HMW. Sin embargo, los polímeros bimodales con un alto contenido de un componente de HMW son mucho más difíciles de procesar (p. ej., extruir) que los polímeros bimodales con un bajo contenido de un componente de HMW.

45 En una realización, los copolímeros de PE catalizados por metaloceno reticulados pueden permitir ventajosamente la fabricación de tuberías de hasta 8 pulgadas de diámetro y mayores a temperaturas de fusión aceptables y sin caída excesiva. Además, los copolímeros de PE catalizados por metaloceno reticulados pueden permitir ventajosamente la fabricación de tuberías de hasta 8 pulgadas de diámetro y mayores y mantener todas las propiedades clave de rendimiento requeridas para aplicaciones de tuberías de gas de densidad media. Tales y otras ventajas de los copolímeros de esta descripción (p. ej., copolímeros de PE catalizados con metaloceno reticulado) pueden ser
50 evidentes para un experto en la técnica que ve esta descripción.

Ejemplos

55 Habiéndose descrito generalmente el contenido, los siguientes ejemplos se proporcionan como realizaciones particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de esta. Se entiende que los ejemplos se proporcionan como ilustración y no se pretende que limiten la especificación de las reivindicaciones siguientes de ninguna manera. Los siguientes procedimientos de ensayo se usaron para evaluar los diversos copolímeros y composiciones.
60
65

La densidad del copolímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora, y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505.

5 Los valores de peso molecular (M_w , M_z , y M_n) se obtuvieron usando cromatografía de permeación en gel (GPC).

El índice de fluidez (p. ej., MI, I_5 , HLMI) se midió de acuerdo con ASTM D1238.

La NDR de tracción se midió de acuerdo con ASTM D638.

10

La estabilidad térmica se midió como temperatura de inducción oxidativa de acuerdo con ASTM D3895.

Los geles se midieron en una película moldeada de 1 mm de espesor usando un contador de gel OCS.

15 Los datos de fractura de fusión capilar se obtuvieron de experimentos de reometría capilar mediante el uso de un microscopio óptico para identificar tensiones críticas de inicio y velocidades de cizallamiento de las fracturas de fusión, como se describió anteriormente en la presente descripción.

20 Las mediciones de reología se realizaron como sigue: las deformaciones se mantuvieron generalmente en un valor único durante un barrido de frecuencia, pero se usaron valores de deformación mayores para muestras de baja viscosidad para mantener un torque medible. Se usaron valores de deformación más pequeños para muestras de alta viscosidad para evitar sobrecargar el transductor de torque y mantenerse dentro de los límites viscoelásticos lineales de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la deformación a altas frecuencias si es necesario para evitar sobrecargar el transductor de torque. Estos datos se ajustaron a la ecuación de Carreau-Yasuda para determinar la viscosidad de cizallamiento cero (η_0), el tiempo de relajación viscosa (τ_n) y una medida de la amplitud de la distribución del tiempo de relajación (CY-a). El modelo de Carreau-Yasuda (CY) se representa por la ecuación (4), como se describe anteriormente en la presente descripción. Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de la potencia n se mantiene a un valor constante de 0,1818.

30 Ejemplo 1

Los copolímeros del tipo descrito en la presente descripción (p. ej., resina base de copolímero de PE, copolímeros de PE catalizados con metaloceno reticulado) se prepararon usando 1-hexeno como comonomero y un sistema de catalizador que comprende un complejo de metaloceno dual (p. ej., metaloceno MTE-A caracterizado por la estructura (5) y metaloceno MTE-B caracterizado por la estructura (15)), un soporte activador de óxido sólido (p. ej., alúmina SSA) y un compuesto de organoaluminio (p. ej., triisobutilaluminio (TiBA o TiBA1)). El metaloceno caracterizado por la estructura (5) es un metaloceno Zr sin puente, y el metaloceno caracterizado por la estructura (15) es un metaloceno Zr con puente. Las condiciones usadas para preparar diversas muestras de copolímeros se resumen en la Tabla 1.

40

Tabla 1

N.º de identificación de la muestra	1	2	3
Condiciones del reactor			
SSA al reactor (rondas/hora)	35	39	39
Metaloceno B al reactor (ppm)	0,48	0,32	0,31
Metaloceno A al reactor (ppm)	1,35	1,36	0,97
Tiempo de residencia en autoclave (min)	25	29	30
TiBA al Reactor (ppm)	24	53	80
Temperatura de reacción (°F) (°C)	191 (88,3)	192 (88,9)	192 (88,9)
Etileno (% en moles)	12	12	12
1-hexeno (% en moles)	2	3	3
Velocidad de alimentación de H ₂ (lb/h) (kg/h)	0,0022 (0,0010)	0,0028 (0,0013)	0,0028 (0,0013)
Velocidad de alimentación de etileno (lb/h) (kg/h)	42 (19,1)	44 (20,0)	44 (20,0)
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (lb/h) (kg/h)	3 (1,36)	2(0,91)	3(1,36)
Caudal total de i-C4 (lb/h) (kg/h)	59 (26,8)	55 (24,9)	55 (24,9)
Concentración de sólidos (% en peso)	35	40	39
Producción de polímeros (lb/h) (kg/h)	36,7(16,6)	40,8(18,5)	40,2(18,2)
Densidad (g/cc)	0,9348	0,938	0,9388
HLMI	6,51	14,6	16,4

65

Los copolímeros de PE de esta invención se prepararon usando el catalizador de metalloceno dual en un reactor de suspensión de un solo bucle. Las condiciones del reactor relaciones de catalizador, hexeno, hidrógeno y temperatura (como se describe en la Tabla 1) se manipularon para obtener los componentes de bajo y alto peso molecular en la relación deseada y la ubicación de MW. La pelusa del reactor se terminó en una extrusora de tornillo doble con los antioxidantes primarios y secundarios y el modificador de peróxido para obtener gránulos que después se extruyeron con un lote maestro de pigmento para producir tuberías de hasta 30,5 cm (12") de diámetro.

La muestra n.º 1 se trató con diversas cantidades de modificador de peróxido (p. ej., 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano). Se investigaron las propiedades físicas y mecánicas de la resina base de copolímero de PE (muestra n.º 1) y de los copolímeros de PE catalizados por metalloceno reticulados (muestra n.º 4, muestra n.º 5 y muestra n.º 6) y los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

N.º de ID de la muestra	Modificador de peróxido [ppm]	N.º de geles/pies cuadrados, (m ²) >200 micras	Densidad [g/cc]	HLMI [g/10min]	NDR de tracción [%]	η_0 [Pa.s]	Estabilidad Térmica [°C]
1	0	20,5(221)	0,9348	6,51	412	1,16E+05	267
4	55	26,7 (287)	0,9348	6,32	401	1,71E+05	261
5	110	25,3 (272)	0,9348	6,18	396	2,85E+05	266
6	220	118,7 (1278)	0,9348	6,09	397	4,99E+05	268

Los datos de la Tabla 2 indican que, si bien la mayoría de las propiedades físicas de la resina base de copolímero de PE permanecen inalteradas por el modificador de peróxido como la densidad, HLMI, NDR de tracción y estabilidad térmica, algunas otras propiedades que contribuyen a la procesabilidad del copolímero mejoran sin un impacto adverso de geles excesivos. Por ejemplo, la viscosidad de cizallamiento cero se incrementa lo que mejora la resistencia a la caída en la tubería extruida.

Ejemplo 2

La muestra de polímero n.º 2 y la muestra n.º 3 se trataron con diversas cantidades de modificador de peróxido (p. ej., 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano), y se sometieron a experimentos de reología. Los parámetros reológicos estimados y la temperatura de fusión se muestran en la Tabla 3. La muestra n.º 2 se trató con un modificador de peróxido a 100 ppm, 200 ppm, y 300 ppm para obtener la muestra n.º 9, la muestra n.º 10, y la muestra n.º 11, respectivamente. La muestra n.º 3 se trató con un modificador de peróxido a 100 ppm, 200 ppm, y 300 ppm para obtener la muestra n.º 12, la muestra n.º 13, y la muestra n.º 14, respectivamente. La muestra n.º 7 era un polietileno de densidad media disponible comercialmente y se usó como control para la comparación. La muestra n.º 8 era una resina base de copolímero de PE obtenida de manera similar a la muestra n.º 1.

Tabla 3

N.º de ID de la muestra	Dinámica @ 190			Tubería de 5,08 cm (2")		Tubería de 20,3 cm (8")		Tubería de 30,5 cm (12")	
	η_0 [pa.s]	η_{100} [Pa.s]	N_100	Temp. de fusión [°F] (°C)	η_0 @ Temp. de fusión	Temp. de fusión [°F] (°C)	η_0 @ Temp. de fusión	Temp. de fusión [°F] (°C)	η_0 @ Temp. de fusión
7	5,79E+05	1639	0,4194	439 (226)	3,36E+05	470 (243)	2,67E+05	430 (221)	3,61E+05
8	1,90E+05	2519	0,2577	502 (261)	6,91E+04	530 (277)	5,73E+04	480 (249)	8,05E+04
2	8,07E+04	2061	0,2969	469 (243)	3,70E+04	497 (258)	3,05E+04	457 (236)	4,06E+04
9	1,31E+05	2083	0,3048	471 (244)	5,93E+04	498 (259)	4,90E+04	458 (237)	6,51E+04
10	2,19E+05	2023	0,3078	466 (241)	1,03E+05	494 (257)	8,37E+04	454 (234)	1,12E+05
11	3,64E+05	2100	0,3086	472 (244)	1,65E+05	499 (259)	1,34E+05	459 (237)	1,81E+05
3	7,47E+04	1934	0,3098	460 (238)	3,66E+04	489 (254)	2,97E+04	449 (232)	4,02E+04
12	1,28E+05	1945	0,3179	461 (238)	6,29E+04	490 (254)	5,10E+04	449 (232)	6,82E+04
13	2,39E+05	1974	0,3212	463 (239)	1,15E+05	491 (255)	9,38E+04	451 (233)	1,25E+05
14	4,31E+05	2048	0,3205	468 (242)	2,00E+05	496 (258)	1,63E+05	456 (236)	2,17E+05

La Tabla 3 enumera los parámetros de procesamiento estimados a partir de los datos reológicos. La viscosidad de cizallamiento cero es proporcional a la resistencia a la fusión. η_{100} influye en la disipación de energía viscosa y la temperatura de fusión, de modo que η_{100} es proporcional a la temperatura de fusión y la presión de extrusión. Las temperaturas de fusión se estiman a partir de los valores de η_{100} . N_100 se correlaciona con la velocidad de salida. Estos datos demuestran que el tratamiento con peróxido mejora la resistencia a la fusión y la velocidad de salida, al tiempo que mantiene una temperatura de fusión y una presión de extrusión relativamente más bajas.

Ejemplo 3

La muestra de polímero n.º 2 y la muestra n.º 3 se trataron con diversas cantidades de modificador de peróxido (p. ej., 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano), se sometieron a experimentos de reología y los datos se muestran en la Figura 1A y la Figura 1B. La Figura 1A y la Figura 1B muestran las curvas de viscosidad para resinas tratadas con peróxido (p. ej., copolímeros de PE catalizados con metaloceno reticulado) que muestran el incremento de las viscosidades en el intervalo de baja frecuencia, y en consecuencia la mejora de la resistencia a la fusión.

Ejemplo 4

La muestra de polímero n.º 2 y la muestra n.º 3 se trataron con diversas cantidades de modificador de peróxido (p. ej., 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano), se sometieron a experimentos de reometría capilar, y los datos se muestran en la Tabla 4. La muestra n.º 15 se preparó de manera similar a la muestra n.º 1.

Tabla 4

N.º de ID de la muestra	Liso a mate		Transición de barra deslizante		
	Tensión [kPa]	Velocidad de cizallamiento [s ⁻¹]	Tensión [kPa]	Velocidad de cizallamiento [s ⁻¹]	Magnitud [psi] (kPa)
2	113	45	308	827	1111 (7660)
9	90	25	314	823	1066 (7350)
10	74	14	310	834	1019 (7026)
11	67	10	307	821	978 (6743)
3	122	59	318	808	1162 (8012)
12	86	24	316	809	1055 (7274)
13	87	24	316	800	1058 (7295)
14	80	19	315	783	1023 (7053)
15	108	17	259	258	759 (5233)
7	74	19	237	584	522 (3599)

La Tabla 4 muestra los datos de fractura por fusión capilar. El tratamiento con peróxido reduce ligeramente la magnitud de la oscilación de presión de la barra deslizante y la tensión de inicio y la velocidad de cizallamiento de la transición a mate. Sin embargo, las muestras tratadas con peróxido todavía tienen un buen potencial de fractura por fusión de barra deslizante. El tratamiento con peróxido aumenta la tensión de cizallamiento de una transición suave a mate sobre la muestra comercial n.º 7, y mejora así el potencial de fractura por fusión o reduce la posibilidad de aparición de fractura por fusión.

Descripción adicional

Las siguientes realizaciones enumeradas se proporcionan como ejemplos no limitativos.

Una primera realización, que es un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno reticulado que tiene un componente de mayor peso molecular (HMW) y un componente de menor peso molecular (LMW) en donde el componente de HMW está presente en una cantidad de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 30 % en peso y en donde el componente de LMW está presente en una cantidad de aproximadamente 70 % en peso a aproximadamente 90 % en peso.

Una segunda realización, que es el copolímero de la primera realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D1505, tiene una densidad de aproximadamente 0,925 g/cc a aproximadamente 0,945 g/cc.

Una tercera realización, que es el copolímero de la primera a la segunda realización que tiene una distribución de peso molecular de aproximadamente 4 a aproximadamente 18.

Una cuarta realización, que es el copolímero de la primera a la tercera realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D1238 bajo una fuerza de 2,16 kg tiene un índice de fluidez de aproximadamente 0,2 g/10 min a aproximadamente 0,8 g/10 min.

Una quinta realización, que es el copolímero de la primera a la cuarta realización que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 15 kg/mol a aproximadamente 40 kg/mol.

Una sexta realización, que es el copolímero de la primera a la quinta realización que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 150 kg/mol a aproximadamente 250 kg/mol.

ES 2 807 621 T3

- Una séptima realización, que es el copolímero de la primera a la sexta realización que tiene un peso molecular promedio \bar{z} de aproximadamente 600 kg/mol a aproximadamente 800 kg/mol.
- 5 Una octava realización, que es el copolímero de la primera a la séptima realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D1238 bajo una fuerza de 21,6 kg tiene un índice de fluidez de alta carga de aproximadamente 6 g/10 min a aproximadamente 25 g/10 min.
- Una novena realización, que es el copolímero de la primera a la octava realización que tiene un valor de CY-a de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6.
- 10 Una décima realización, que es el copolímero de la primera a la novena realización, que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene un módulo de Young de aproximadamente 827 MPa a 1310 MPa (120 kpsi a aproximadamente 190 kpsi).
- 15 Una undécima realización, que es el copolímero de la primera a la décima realización que tiene un tiempo de relajación viscosa de aproximadamente 0,5 s a aproximadamente 8 s.
- Una duodécima realización, que es el copolímero de la primera a la undécima realización que tiene una η_0 ($\eta_{t=0}$) de aproximadamente $5,0 \times 10^4$ Pa-s a aproximadamente $8,0 \times 10^5$ Pa-s.
- 20 Una decimotercera realización, que es el copolímero de la primera a la duodécima realización que tiene una η_{100} ($\eta_{t=100}$) de aproximadamente 1000 Pa-s a aproximadamente 4000 Pa-s.
- 25 Una decimocuarta realización, que es el copolímero de la primera a la decimotercera realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene un porcentaje de alargamiento en la rotura de aproximadamente 450 % a aproximadamente 800 %.
- Una decimoquinta realización, que es el copolímero de la primera a la decimocuarta realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene un porcentaje de alargamiento de fluencia de aproximadamente 8,0 % a aproximadamente 20 %.
- 30 Una decimosexta realización, que es el copolímero de la primera a la decimoquinta realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene una resistencia a la tracción en el punto de rotura de aproximadamente 24,1 MPa a 41,4 MPa (3500 psi a aproximadamente 6000 psi).
- 35 Una decimoséptima realización, que es el copolímero de la primera a la decimosexta realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene una resistencia a la tracción en el punto de fluencia de aproximadamente 17,9 MPa a 20,7 MPa (2600 psi a aproximadamente 3000 psi).
- 40 Una decimoctava realización, que es el copolímero de la primera a la decimoséptima realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D3895 tiene un tiempo de inducción oxidativa mayor que aproximadamente 100 min.
- Una decimonovena realización, que es el copolímero de la primera a la decimoctava realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D3895 tiene una temperatura de inducción oxidativa mayor que aproximadamente 220 °C.
- 45 Una vigésima realización, que es el copolímero de la primera a decimonovena realización que tiene geles presentes en una cantidad de menos de aproximadamente 3230/m² (300/pies cuadrados), en donde los geles tienen un tamaño mayor que aproximadamente 200 micras.
- 50 Una vigésima primera realización, que es el copolímero de la primera a la vigésima realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM F2231 tiene una energía de impacto de Charpy de aproximadamente 0,9 J a aproximadamente 3,0 J.
- 55 Una vigésima segunda realización, que es el copolímero de la primera a la vigésima primera realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM F2231, tiene una temperatura de Charpy de aproximadamente -35 °C a aproximadamente -10 °C.
- Una vigésima tercera realización, que es el copolímero de la primera a la vigésima segunda realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638, tiene una relación de estiramiento natural a tracción de aproximadamente 380 % a aproximadamente 500 %.
- 60 Una vigesimocuarta realización, que es el copolímero de la primera a la vigésima tercera realización que cuando se prueba de acuerdo con ASTM F1473 tiene una resistencia al crecimiento lento de grietas de más de aproximadamente 500 h, en donde se define la resistencia al crecimiento lento de grietas como el tiempo de falla PENT.
- 65

ES 2 807 621 T3

Una vigésima quinta realización, que es el copolímero de la primera a la vigésima cuarta realización que cuando se prueba de acuerdo con ISO 13477 tiene una temperatura crítica de S4 de aproximadamente -30 °C a aproximadamente -10 °C para una tubería DR11 de 5,08 cm (2").

5 Una vigésima sexta realización, que es el copolímero de la primera a la vigésima quinta realización que cuando se prueba de acuerdo con ISO 13477, tiene una presión crítica de S4 de aproximadamente mayor que aproximadamente 1,2 MPa (12 bar) según se determina a 0 °C para una tubería DR11 de 5,08 cm (2").

10 Una vigésima séptima realización, que es una tubería formada a partir del copolímero de la primera a la vigésima sexta realización.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un copolímero de polietileno catalizado por metaloceno reticulado que tiene un componente de mayor peso molecular (HMW) y un componente de menor peso molecular (LMW) en donde el componente de HMW está presente en una cantidad de 10 % en peso a 30 % en peso y en donde el componente de LMW está presente en una cantidad de 70 % en peso a 90 % en peso, el copolímero cuando se prueba de acuerdo con ASTM D1238 bajo una fuerza de 21,6 kg tiene un índice de fluidez de alta carga de 6 g/10 min a 25 g/10 min y tiene geles presentes en una cantidad inferior a 3230/m² (300/pies cuadrados), en donde los geles tienen un tamaño superior a 200 micras.
- 10 2. El copolímero de la reivindicación 1 que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D1238 bajo una fuerza de 2,16 kg tiene un índice de fluidez de 0,2 g/10 min a 0,8 g/10 min.
- 15 3. El copolímero de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 que, cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527, tiene un módulo de Young de 827 MPa a 1310 MPa (120 kpsi a 190 kpsi).
- 20 4. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene un tiempo de relajación viscosa de 0,5 s a 8 s.
- 25 5. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que tiene una η_0 (η_{00}) de $5,0 \times 10^4$ Pa-s a $8,0 \times 10^5$ Pa-s.
- 30 6. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que tiene una η_{100} (η_{100}) de 1000 Pa-s a 4000 Pa-s.
- 35 7. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527, tiene un porcentaje de alargamiento en la rotura de 450 % a 800 %, y/o un porcentaje de alargamiento de fluencia de 8,0 % a 20 %, y/o una resistencia a la tracción en el punto de rotura de 24,1 MPa a 41,4 MPa (3500 psi a 6000 psi), y/o una resistencia a la tracción en el punto de fluencia de 17,9 MPa a 20,7 MPa (2600 psi a 3000 psi).
- 40 8. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D3895 tiene un tiempo de inducción oxidativa mayor que 100 min.
- 45 9. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D3895, tiene una temperatura de inducción oxidativa mayor que 220 °C.
- 50 10. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que cuando se prueba de acuerdo con ASTM F2231, tiene una energía de impacto de Charpy de 0,9 J a 3,0 J.
- 55 11. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que cuando se prueba de acuerdo con ASTM F2231 tiene una temperatura de Charpy de -35 °C a -10 °C.
12. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 tiene una relación de estiramiento natural a tracción de 380 % a 500 %.
13. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que cuando se prueba de acuerdo con ASTM F1473 tiene una resistencia al crecimiento lento de grietas mayor que 500 h, en donde la resistencia al crecimiento lento de grietas se define como el tiempo de falla PENT.
14. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 que cuando se prueba de acuerdo con ISO 13477 tiene una temperatura crítica de S4 de -30 °C a -10 °C para una tubería DR11 de 5,08 cm (2"), y/o una presión crítica de S4 mayor que 1,2 MPa (12 bar) determinada a 0 °C para una tubería DR11 de 5,08 cm (2").
15. Una tubería formada a partir del copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

Figura 1 A

Muestra #2

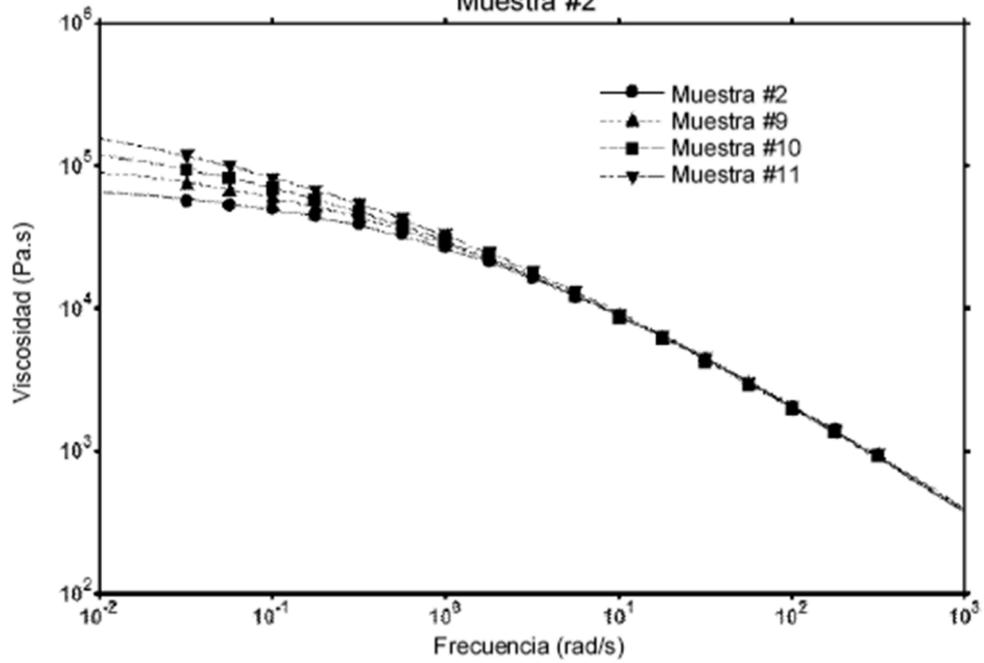


Figura 1 B

Muestra #3

