CSA055389
Organización y

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

10

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCIÓN

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

09-52526

21 **EXPEDIENTE No.**

54 **TÍTULO** COMPOSICIONES POLIETILENO, METODOS PARA HACERLAS, Y ARTICULOS ELABORADOS A PARTIR DE ELLAS

51 **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL**

71 **SOLICITANTE** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC

DOMICILIO MIDLAND, MICHIGAN, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74 **APODERADO** EMILIO FERRERO
C C 438 019 de Usaquén

22 **BOGOTÁ, D. C.,**

(FORMA P 10)

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-052526- -00000-0000
Fecha: 2009-05-21 16:16:35 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 -FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 425

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)

Nombre: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.**
Sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América.

Dirección: 2040 Dow Center,
Midland,
Michigan 48674,
Estados Unidos de América

Domicilio: Midland,
Michigan,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual ____
Número ____

3 REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: EMILIO FERRERO
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual ____
Número 438.019 T.P 31.929

4 INVENTOR (ES) (72)

1. **William MICHIE**
9111 South Fitzgerald Way,
Missouri City,
Texas 77459,
Estados Unidos de América

2. **Dane CHANG**
4911 Chritien Point Court
Sugar Land,
Texas 77478,
Estados Unidos de América

3. **Lonnie HAZLITT**
110 Wedgewood Street,
Lake Jackson,
Texas 77566,
Estados Unidos de América

4. **Stephanie WHITED**
1915 Huber Road,
Charleston,
West Virginia 25314,
Estados Unidos de América

5. **Michael KINNAN**
2298 Rutgers Street NW,
North Canton,
Ohio 44720,
Estados Unidos de América

6. **Anthony NEUBAUER**
5 Gilman Drive,
Piscataway,
New Jersey 08854,
Estados Unidos de América

7. **Thoi HO**
54 Orchid Court,
Lake Jackson,
Texas 77566,
Estados Unidos de América

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/081893 Fecha: 19 de octubre de 2007
Publicación Internacional No. WO 2008/051824 A3 Fecha: 2 de mayo de 2008

(6) **Título (54)**
COMPOSICIONES DE POLIETILENO, MÉTODOS PARA HACERLAS, Y ARTÍCULOS ELABORADOS A PARTIR DE ELLAS

(7) **Clasificación Internacional (51)** C08L 023/000

(8) **Prioridad** SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	US	23 de octubre de 2006	60/853,652

(9)
Comprobante de pago No.: 09-34,472 **Fecha:** 11 de mayo de 2009
Comprobante de pago No.: 09-3,053 **Fecha:** 14 de enero de 2009
Comprobante de pago No.: 09-33,786 **Fecha:** 7 de mayo de 2009
Comprobante de pago No.: 09-31,742 **Fecha:** 27 de abril de 2009
Comprobante de pago No.: 09-31,743 **Fecha:** 27 de abril de 2009
Comprobante de pago No.: 09-31,744 **Fecha:** 27 de abril de 2009

10

Anexos:

- [x] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por $ 540.000.oo.
- [x] Comprobante de pago por 56 reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por $1.400.000.oo.
- [x] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- [x] Poderes, si fuere el caso.
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- [ ] Declaraciones.
- [x] Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [x] Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [ ] Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- [ ] Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- [ ] De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- [ ] De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- [ ] De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- [ ] Arte final 12x12
- [ ] De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- [x] Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : _____

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

SCT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/051824 A3

   Descripción:

   Páginas 131 en el idioma original

   Páginas 180 en español

   Reivindicaciones: Número (s) 71

   Figuras: Número (s) 33

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE INTERNACIONAL

4038

6

72578
392

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of- Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

domiciliado (s) en/of 2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674 United States of America

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4ª Nº 72..35, Bogotá, Colombia, en obedecimiento a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª Nº 72. 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Tribunals, in all matters concerning the following: a)

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
19 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

© CAVELIER ABOGADOS

asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 11th September 2007

en/in Midland, Michigan USA

por/by JOHN B. TREANGEN, Authorized Representative

Firma / Signature

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA

19 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

© CAVELIER ABOGADOS

State of Michigan

DEPARTMENT OF STATE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country:	*UNITED STATES OF AMERICA*
This public document	
2. has been signed by:	**KATHY SUE WERTZ**
3. acting in capacity of:	**Michigan Notary Public**
4. bears the seal of:	**KATHY SUE WERTZ**
	Midland County, Michigan

CERTIFIED:

5. at **Lansing, Michigan** *6. the* **21st of September, 2007**

7. by **Secretary of State, State of Michigan**

8. NO. **16041-1-51562-OGS**

9. Seal/Stamp: *10. Signature:*

Terri Lynn Land

This certification attests only to the authenticity of the signature of the official who signed the affixed document, the capacity in which that official acted, and where appropriate, the identity of the seal or stamp which the document bears. This certification is not intended to imply that the contents of the document are correct, nor that they have the approval of the State of Michigan.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

19 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de _____

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de _____

de la compañía _____

_____,

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de _____

_____,

que la dirección de dicha compañía es _____

_____

_____,

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en _____

El _____

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of JOHN B. TREANGEN

is authentic, that the signatory currently acts in the position of Authorized Representative

of the company DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC.

_____,

a company currently existing and organized under the laws of the State of Delaware, United States of America

_____,

that the address is 2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674 United States of America

_____,

and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in Midland, Michigan USA

On September 11, 2007

Kathy Sue Wertz

El Notario Público - The Notary Public
(Firma-sello) (Signature-seal)

Kathy Sue Wertz
NOTARY PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
MY COMMISSION EXPIRES APRIL 07, 2012

KSW

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: .....
   This public document
2. has been signed by .....
3. acting in the capacity of .....
4. bears the seal/stamp of .....

Certified

5. at .....6. the .....
7. by .....
8. No. .....
9. Seal/stamp 10. Signature

.....

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
19 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

© CAVELIER ABOGADOS

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

19 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA

TRADUCCION OFICIAL No. 07.820 de un documento escrito en inglés el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Hilda Aguilera de Piedrahita, traductora e intérprete oficial en los idiomas inglés-español-inglés debidamente autorizada por el Ministerio Relaciones Exteriores y reconocida por el Ministerio del Interior y de Justicia, por Resolución No. 323 de 1980.

(Se traduce una Certificación Notarial que se encuentra a continuación de un Poder , escrito en inglés y español para patentes, modelos de utilidad, nombres comerciales, emblemas comerciales, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias, otorgado por DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC., y Apostilla No. 16041-1-51562-OGS)

179 Yo, (Nosotros) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.,. (abajo firmados), domiciliados en / de 2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos de América

Por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, t.p.a. No. 31.929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, t.p.a. No. 23.555 y DANIEL PENA tpa No.65620, domiciliados en Carrera 4a No. 72-35. Bogotá, Colombia, en obedecimiento a los términos del Parágrafo 1°. del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes en el orden de su nombramiento como representantes para todos los asuntos de propiedad industrial, con poder para aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales. El primer representante suplente deberá reemplazar al principal en caso de ausencia temporal o impedimento definitivo de aquel. La misma regla deberá aplicarse cuando el segundo representante deba reemplazar al primero, o cuando el tercero deba reemplazar al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero o segundo representante o ambos de ellos deberán manifestar su intención de no actuar como representantes a través de una declaración juramentada otorgada ante un Notario Público, u otro Funcionario Público colombiano, o un Cónsul de Colombia en el exterior; y en caso de impedimento, el correspondiente certificado será suficiente. Si alguno de los nombrados se ausentare definitivamente, el siguiente suplente deberá tomar su lugar. Cuando, el siguiente suplente en turno, asumirá su lugar. Cuando la ausencia o impedimento del principal, o del primero, o el segundo suplente en su turno cesare, la representación puede ser reasumida por el principal, el primero o segundo suplentes, según sea el caso, y el simple hecho de su ejercicio deberá ser suficiente para que la representación sea plenamente

TRADUCCION OFICIAL No. 07820
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 323 DEL MIN. DE JUS.

1

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. CERTIFICO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
19 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

válida. El ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente a su turno deberán terminar entonces.

Adicionalmente, otorgo (otorgamos) Poder a favor de los arriba mencionados apoderados de tal forma que ellos puedan obtener protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, para cuyo propósito, Yo, (nosotros) autorizamos a los mencionados apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera autoridades o persona, con o sin jurisdicción,. Especialmente las administrativas, contencioso-administrativas y judiciales, así como ante el Tribunal de Arbitramento en todos los asuntos referentes a:
a) Obtención de patentes, modelos de utilidad y diseños industriales; registro de marcas; marcas colectivas; marcas defensivas y marcas de servicio, emblemas comerciales; nombres comerciales, lemas comerciales, emblemas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; sus renovaciones, cesión, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria, y registro de licencias de uso de los derechos indicados arriba; b) Acciones de competencia desleal, protección al consumidor, oposiciones u observaciones. Cancelaciones administrativas o judiciales, acciones de nulidad, infracción, otorgamiento de licencias, acciones de tutela, protección de secretos industriales, y en general. Pleitos civiles, penales y administrativos relacionados con tales derechos; acciones y procesos instaurados por mi (nosotros) o que nos promuevan, y que en todos los asuntos mencionados arriba puedan sustituir este Poder, transar, conciliar, admitir los hechos de la demanda, desistir, cancelar recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Dado y suscrito hoy día 11 de Septiembre, 2007
Por JOHN B. TREANGEN, Representante Autorizado
En Midland, Michigan, Estados Unidos de América.
Por: (Firmado) John B. Treangen

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
19 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

-.-.-.-.-

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

El Suscrito Notario Certifica : Que la firma que antecede de JOHN B. TREANGEN es auténtica, que el signatario obra en la

TRADUCCION OFICIAL No. 07820
HILDA AGUILERA DE PEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

actualidad en el cargo de Representatnte Autorizado de la Compañía DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC., sociedad actualmente existente y constituida bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América y que su dirección es 2040 Dow Center, Miidland, Michigan 48674, Estados Unidos de América, y que el signatario está facultado para otorgar este documento.

El Notario Público tiene conocimiento y da fe de los anteriores hechos al haber examinado los documentos correspondientes.

Dado y suscrito en Midland, Michigan, Estados Unidos de América.

Hoy día 11 de Septiembre, 2007-10-21

(Firmado) Kathy Sue Wertz

El Notario Público (Firma y Sello)

(Sello en Tinta: Kathy Sue Wertz Notario Público)

NOTARIO PUBLICO, CONDADO DE MIIDLAND, MICHIGAN

MI COMISION EXPIRA EL 07 DE ABRIL, 2012 KSW

© cavelier abogados

WPPODE1-179 (MINUTA 12.1.2.5)

ESTADO DE MICHIGAN

(Sello Preimpreso del Estado de Michigan)

DEPARTAMENTO DE ESTADO

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
19 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

1. PAIS: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Este documento Público

2. ha sido suscrito por : KATHY SUE WERTZ
3. obrando en calidad de: Notario Público
4. lleva el sello de: KATHY SUE WERTZ

Condado de Midland, Michigan

CERTIFICADA .

TRADUCCION OFICIAL No. 7820
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

5. En Lansing, Michigan 6. el 21 de Septiembre, 2007

7. Por el Secretario de Estado de Michigan

8. No. 16041-1-51562-OGS

9, Sello/Estampilla:

10 Firma:

Terry Lyn Land

Esta certificación da fe solamente de la autenticidad de la firma del funcionario que suscribió el documento adjunto, la calidad bajo la cual el funcionario obró, y en donde corresponda, la identidad del sello o estampilla que el documento lleva. Esta certificación no tiene el propósito de implicar que el contenido del documento es correcto, ni de que cuenta con la aprobación del Estado de Michigan.

.-.-.-.-.

© CAVELIER ABOGADOS WPPODE01

MINUTA 179 12.121.25)

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito, habiendo tenido a la vista el documento original.

Caracteres 5.724 ctres. Solicit. SCT
Colo- 13518-841-008-2

4628

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

b15967 FIRMA AUTENTICA EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

TRADUCCION OFICIAL No. 27820
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
19 MAYO 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
2007 OCT 23 P 12:41
JEFE DE LEGALIZACIONES BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Arlos Arguello
Mónica Hilo

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA, 23 OCT 2007

CODEX JURIS CIVILIS

NOTARIA SEXTA
PABLO MENDEZ
ARAJAS
Notario Sexto Encargado

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA

19 MAYO 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
2 May 2008 (02.05.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/051824 A3

(51) International Patent Classification:
C08L 23/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2007/081893

(22) International Filing Date: 19 October 2007 (19.10.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/853,652 23 October 2006 (23.10.2006) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.** [US/US]; 2040 Dow Center, Midland, MI 48674 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **MICHIE, William** [US/US]; 9111 South Fitzgerald Way, Missouri City, TX 77459 (US). **CHANG, Dane** [US/US]; 4911 Chritien Point Court, Sugar Land, TX 77478 (US). **HAZLITT, Lonnie** [US/US]; 110 Wedgewood Street, Lake Jackson, TX 77566 (US). **WHITED, Stephanie** [US/US]; 1915 Huber Road, Charleston, WV 25314 (US). **KINNAN, Michael** [US/US]; 2298 Rutgers Street NW, North Canton, OH 44720 (US). **NEUBAUER, Anthony** [US/US]; 5 Gilman Drive, Piscataway, NJ 08854 (US). **HO, Thoi** [US/US]; 54 Orchid Court, Lake Jackson, TX 77566 (US).

(74) Agent: **TERRY, Jane**; 2030 Dow Center, Midland, Michigan 48674 (US).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(88) Date of publication of the international search report:
21 August 2008

(54) Title: POLYETHYLENE COMPOSITIONS, METHODS OF MAKING THE SAME, AND ARTICLES PREPARED THEREFROM

(57) Abstract: The invention is related to compositions suitable for the fabrication of pipes, and other articles, with excellent performance properties. The invention provides a composition, comprising a blend, wherein said blend comprises a high molecular weight ethylene-based interpolymer and a low molecular weight ethylene-based interpolymer, and the high molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear or a homogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.922 g/cc to 0.929 g/cc, and a high load melt index (I21) from 0.2 g/10 min to 1.0 g/10 min, and the low molecular weight ethylene-based interpolymer is heterogeneously branched linear or a homogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.940 g/cc to 0.955 g/cc, and a melt index (I2) from 6 g/10 min to 50 g/10 min. The blend has a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and has a coefficient of viscosity average molecular weight (CM?) less than -0.0032 in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of elution temperatures from 70°C to 90°C. The Mv is the viscosity average molecular weight.

WO 2008/051824 A3

POLYETHYLENE COMPOSITIONS, METHODS OF MAKING THE SAME, AND ARTICLES PREPARED THEREFROM

REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application claims the benefit of U.S. Provisional Application No. 60/853,652, filed on October 23, 2006, and U.S. Provisional Application No. 60/943,680, filed on June 13, 2007; each application is fully incorporated herein by reference.

The present invention provides polyethylene resins, compositions comprising the same, and articles prepared from the same. The compositions of the invention are particularly suitable for use in pipes, pipe coatings drip irrigation tape and tubing, films, and geomembranes.

Polyethylene compositions with a multimodal molecular weight distribution (MWD), for example a bimodal MWD, can offer distinct advantages compared with unimodal polyethylenes or other polyolefins, in various applications, including film, pipe, and drip tape and tubing applications. Some multimodal polyethylenes compositions for use in pipes are described in the following International Publications: WO 03/020821; WO 03/102075; WO 97/29152; WO 00/01765; WO 00/18814; WO 01/02480; WO 01/25328; WO03/051937; WO03/033586; WO00/40620; U.S. Patent 6,248,831; Japanese Publication Nos. 2004-217802 (Abstract); 2004-231844 (Abstract); 2003-253063 (Abstract); 2003-128848 (Abstract); 08-134285 (Abstract); and EP0492656B1.

Polyethylene pipes should have the following characteristics: (1) an impact resistance sufficient to endure impacts during installation and long-term use, (2) excellent long-term durability under gas or water pressure (specifically, environmental stress cracking resistance (ESCR), slow crack growth (SCG) resistance, rapid crack propagation (RCP) resistance, and internal pressure creep resistance), and (3) excellent properties at burst performance temperatures of 23°C and 60°C, and excellent stabilization against thermal and oxidative degradation during extrusion, and end use applications, like for pipe, drip tape and tubing applications and domestic pipes, where

resistance to degradation from oxygen and chlorinated water environments at elevated temperatures (up to 70°C to 90°C) is required. Further, in the manufacture of the pipes, the pipe resin must exhibit excellent sag resistance from gravity flow for successful extrusion of large diameter heavy wall pipe, with minimum wall thickness eccentricity. Likewise, film resins need to exhibit an improved balance of extrudability, bubble stability, dart drop, tensile and tear properties and FAR (Film Appearance Rating), while being able to be successfully extruded at all commercially required line speeds.

There is a need for a medium density polyethylene (MDPE) natural gas pipe resin for the industry, which offers an advantageously balanced combination of thermal, mechanical, and processing properties. There is also a need for pipes that have better durability or better resistance to slow crack growth (SCG), better resistance to rapid crack propagation (RCP), improved resins stabilization, and better long term burst performance at 60°C and higher temperatures, with good long term burst performance at 23°C. Some of the pipe technology used today can achieve good performance in SCG, RCP, and 23°C long term burst performance, but lacked the equivalent long term burst performance at 60°C burst. Other pipe technology used today can achieve good long term burst performance at 23°C and at 60°C and SCG, but lack superior SCG and RCP performance. A main objective of this invention to provide compositions that can be used in the formation of pipes that satisfy the performance needs of improved SCG, RCP and long term burst performance at 60°C and higher temperatures, while maintaining good long term performance at 23°C. The compositions of the references noted above do not fulfill the combination of compositional features and properties of the inventive compositions and articles described below.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention provides a composition, comprising a blend, wherein said blend comprises a high molecular weight ethylene-based interpolymer and a low molecular weight ethylene-based interpolymer, and

wherein the high molecular weight polyethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear or a homogeneously branched linear ethylene-based

interpolymer, and has a density from 0.922 g/cc to 0.929 g/cc, and a high load melt index (I21) from 0.2 g/10 min to 1.0 g/10 min, and

wherein the low molecular weight ethylene-based interpolymer is heterogeneously branched linear or a homogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.940 g/cc to 0.955 g/cc, and a melt index (I2) from 6 g/10 min to 50 g/10 min; and

wherein the blend has a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and has a coefficient of viscosity average molecular weight (CMv) less than -0.0032 in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of elution temperatures from 70°C to 90°C, and wherein Mv is the viscosity average molecular weight.

In another aspect, the invention provides a method of preparing a composition, comprising a blend, wherein said blend comprises a high molecular weight ethylene-based interpolymer and a low molecular weight ethylene-based interpolymer, said method comprising:

a) polymerizing either the high molecular weight ethylene-based interpolymer, or the low molecular weight ethylene-based interpolymer, in a first reactor, in the presence of a Ziegler-Natta catalyst system, to form a first interpolymer product;

b) transferring the first interpolymer product to another reactor; and

c) polymerizing, in the other reactor, the ethylene-based interpolymer that was not produced in the first reactor, in the presence of the Ziegler-Natta catalyst system; and

wherein the high molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.922 g/cc to 0.929 g/cc, and a high load melt index (I21) from 0.2 g/10 min to 1.0 g/10 min, and

wherein the low molecular weight ethylene-based interpolymer is heterogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.940 g/cc to 0.955 g/cc, and a melt index (I2) from 6 g/10 min to 50 g/10 min; and

wherein the blend has a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and has a coefficient of viscosity average molecular weight (CMv) less than -0.0032 in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of

elution temperatures from 70°C to 90°C, and wherein Mv is the viscosity average molecular weight.

In yet another aspect, the invention provides for articles, each comprising at least one component formed from an inventive composition as described herein.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 depicts ATREF-DV profiles of several blends and competitive resins.

Figures 2-29, each depicts an ATREF-DV overlay profile for one blend or a competitive resin.

Figure 30 is a schematic of pipe regions, one parallel to the machine direction (MD) during extrusion, and the other perpendicular to the MD direction.

Figure 31 depicts two representative line scans (average of 60 lines per sample) perpendicular to the machine direction (MD) in the manufacture of the pipe (pipe 3 is inventive and pipe 1 is comparative).

Figure 32 depicts two representative line scans (average of 60 lines per sample) parallel to the machine direction (MD) in the manufacture of the pipe (pipe 3 is inventive and pipe 1 is comparative).

Figure 33 depicts Charpy Impact versus Temperature (°C) for an inventive composition (top profile) and five comparative compositions (lower profiles).

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention provides a polyethylene composition that can be used in the fabrication of pipes with improved resistance to both slow crack growth (SCG) and rapid crack propagation (RCP), and with improved long term burst performance at 60°C. In addition, it has been found that some of these compositions have improved burst performance up to, and including, 90°C, as well. The inventive compositions achieve superior pipe properties, including, but not limited to, SCG, RCP, and long term burst performance at 60°C, as compared to existing Cr based resins in the market. Also provided is an inventive stabilization package to address thermal and oxidative degradation, and stabilization against UV degradation for long term burst performance in domestic plumbing applications (up to 70°C to 90°C).

The invention provides for polyethylene compositions comprising a blend of polyethylene-based interpolymers, in which the comonomer and molecular weight distribution are adjusted to provide a final blend, which shows a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and which has a coefficient of viscosity average molecular weight (CMv) less than -0.0032, in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of elution temperatures from 70°C to 90°C. Here Mv is the viscosity average molecular weight.

The inventive compositions have several potential uses, including, but not limited to, pipes, as discussed above, and drip tape and tubing for agricultural use, films, coatings (for example, pipe coatings), and geomembranes. The combination of excellent ESCR, SCG and long term high temperature burst performance makes the inventive compositions a natural fit in the pipe and film markets. In addition, the inventive compositions can be azide modified to form articles of manufacture, such as pipes and geomembranes, with better sag and SCG resistance, over conventional Cr based resins.

The invention provides a new polyethylene composition for making pipes for the transport of water, oil, or gas, and other products, such as sheet, film, tapes, fibers, caps and closures, geomembranes, and molded articles by molding processes, including blow molding, compression molding, and injection molding (for example, the injection molding of pipe fittings).

As discussed above, the invention provides composition, comprising a blend, wherein said blend comprises a high molecular weight ethylene-based interpolymer and a low molecular weight ethylene-based interpolymer, and

wherein the high molecular weight polyethylene-based interpolymer is a linear interpolymer, and preferably, a heterogeneously branched linear or a homogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.922 g/cc to 0.929 g/cc, and a high load melt index (I21) from 0.2 g/10 min to 1.0 g/10 min, and

wherein the low molecular weight ethylene-based interpolymer is a linear interpolymer, and preferably a heterogeneously branched linear or a homogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.940 g/cc to 0.955 g/cc, and a melt index (I2) from 6 g/10 min to 50 g/10 min; and

wherein the blend has a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and has a coefficient of viscosity average molecular weight (CMv) less than -0.0032 in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of elution temperatures from 70°C to 90°C, and wherein Mv is the viscosity average molecular weight. In a further embodiment, the blend is an in-situ blend.

In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer has a density from 0.9229 g/cc to 0.9271 g/cc.

In another embodiment, the CMv is less than -0.0036. In another embodiment, the CMv is less than -0.0040. In another embodiment, the CMv is less than -0.0090.

In another embodiment, the composition has a density from 0.930 g/cc to 0.945 g/cc. In another embodiment, the composition has a density less than 0.945 g/cc. In another embodiment, the composition has a density less than, or equal to, 0.942 g/cc.

In another embodiment, the composition has a melt index, I2, from 0.15 to 0.8 g/10 min, and a density greater than 0.9375 g/cc. In another embodiment, the composition has a melt index, I2, from 0.4 to 0.8 g/10 min.

In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer has a density less than 0.955 g/cc. In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer has a density less than 0.954 g/cc. In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer has a density less than 0.953 g/cc. In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer has a density less than 0.950 g/cc. In certain embodiments, the density of the low molecular weight component may be up to 0.957 g/cc.

In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear interpolymer. In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear interpolymer.

In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer has a melt index (I2) from 10 g/10 min to 40 g/10 min. In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer has a melt index (I2) from 15 g/10 min to 35 g/10 min.

In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer is present in an amount from 45 to 55 weight percent (calculated split %), based on the sum weight of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer.

In another embodiment, the composition has a melt index, I2, from 0.05 g/10 min to 0.5 g/10 min. In yet another embodiment, the composition has an I21/I2 ratio from 30 to 80. In a further embodiment, the composition has an I21/I2 ratio from 40 to 75 or from 45 to 75.

In another embodiment, the blend has less than 0.5 vinyls/1000 carbon, preferably less than 0.4 vinyls/1000 carbon, and more preferably less than 0.3 vinyls/1000 carbon.

In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer has a g' value of one or greater.

In yet another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer is an ethylene/α-olefin interpolymer. In a further embodiment, the α-olefin is selected from the group consisting of C3 to C10 α-olefins. In yet a further embodiment, the α-olefin is preferably propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene and 1-decene, and more preferably propylene, 1-butene, 1-hexene and 1-octene, and even more preferably 1-hexene.

In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer is an ethylene/α-olefin interpolymer. In a further embodiment, the α-olefin is selected from the group consisting of C3 to C10 α-olefins. In yet a further embodiment, the α-olefin is selected from the group consisting propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene and 1-decene, and more preferably propylene, 1-butene, 1-hexene and 1-octene, and even more preferably 1-hexene.

An inventive composition may have a combination of two or more embodiments as described herein.

The invention also provides for an article comprising at least one component formed from an inventive composition.

In one embodiment, the article has a Charpy Impact, at 23°C, greater than, or equal to, 80 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000).

In another embodiment, the article meets all the requirements of CSA Z245.1, and has a Charpy Impact, at 23°C, greater than, or equal to, 80 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000).

In another embodiment, the article is a blow molded article. In another embodiment, the article is an injection molded article. In another embodiment, the article is a compression molded article.

In another embodiment, the article is a drip tape. In a further embodiment, the drip tape is an agricultural tape. In another embodiment, the article is a geomembrane.

In another embodiment, the article is selected from a pipe, a coating, a blow molded article, an injection molded article, or a compression molded article.

In another embodiment, an invention article has a PENT greater than 1000 hours, preferably greater than 3000 hours, and more preferably greater than 5000 hours, and even more preferably greater than 9000 hours.

In another embodiment, the article has a Charpy impact at 23°C greater than, or equal to, 80 kJ/m^2, preferably greater than, or equal to, 100 kjJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000). In another embodiment, the article has a Charpy impact at 0°C greater than, or equal to, 70 kJ/m^2, preferably greater than, or equal to, 100 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000). In another embodiment, the article has a Charpy impact at -20°C greater than, or equal to, 50 kJ/m^2, preferably greater than, or equal to, 60 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000). In another embodiment, the article has a Charpy impact at -40°C greater than, or equal to, 20 kJ/m^2, preferably greater than, or equal to, 40 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000).

In another embodiment, the invention provides a pipe comprising at least one component formed from an inventive composition. In a further embodiment, the pipe has a 60°C Burst Performance that meets the 1000 psi hydrostatic design basis, in accordance with ASTM D-2837-04. In another embodiment, the pipe has a 60°C Burst Performance that meets the 1000 psi hydrostatic design basis, in accordance with ASTM D-2837-04, and wherein the pipe passes the primary 60°C burst validation test protocol as per PPI TR#3, section F.4.1.2 (2003 version), and has maintained burst performance at 90°C and 690 psi hoop stress, for over 3800 hours, without failure. In another embodiment, the pipe is colored with one or more colors selected from the

group consisting of white, yellow, orange, tan and black. In yet another embodiment, the pipe is colored with black with yellow markings or with one or more tan stripes.

In another embodiment, the pipe is an 8 inch SDR 11 pipe, sized according to ASTM D-2513-07, and has a rapid crack propagation critical temperature, Tc, less than 0°C, at a 6 bar internal pressure, in accordance with ISO method 13477.

In another embodiment, the pipe is an 8 inch SDR 11 pipe, sized according to ASTM D-2513-07, and has a rapid crack propagation critical temperature, Tc, less than 5°C, at a 6 bar internal pressure, in accordance with ISO method 13477.

In another embodiment, the pipe is an 8 inch SDR 11 pipe, sized according to ASTM D-2513-07, and has a rapid crack propagation critical temperature, Tc, less than 0°C, at a 6 bar internal pressure, in accordance with ISO method 13477, and wherein the pipe has a 60°C Burst Performance that meets the 1000 psi hydrostatic design basis, in accordance with ASTM D-2837-04, and wherein the pipe passes the primary 60°C burst validation test protocol as per PPI TR#3, section F.4.1.2 (2003 version), and has maintained burst performance at 90°C and 690 psi hoop stress, for over 3800 hours, without failure.

In another embodiment, the pipe has an average perpendicular profilometry Ra value less than 10. In another embodiment, the pipe has an average parallel profilometry Ra value less than 10.

In another embodiment, the pipe is a "domestic-use" pipe. In a further embodiment, the pipe is a used for plumbing purposes.

In another embodiment, the pipe is a natural gas pipe. In a further embodiment, the pipe is colored with at least one color selected from the group consisting white, yellow, orange, tan or black with yellow, orange, tan stripes, and combinations thereof.

In another embodiment, the invention provides a coating formed from an inventive composition. In a further embodiment, the coating is a pipe coating. In a further embodiment, the coating is a steel pipe coating In a further embodiment, the coating is a top coating for steel pipe. Such coatings may be use to protect pipes and other articles from corrosion. In another embodiment, the composition has a Charpy impact at 23°C greater than, or equal to, 80 kJ/m^2, preferably greater than, or equal to, 100 kJJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000). In another embodiment, the

composition has a Charpy impact at 0°C greater than, or equal to, 70 kJ/m^2, preferably greater than, or equal to, 100 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000). In another embodiment, the composition has a Charpy impact at -20°C greater than, or equal to, 50 kJ/m^2, preferably greater than, or equal to, 60 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000). In another embodiment, the composition has a Charpy impact at -40°C greater than, or equal to, 20 kJ/m^2, preferably greater than, or equal to, 40 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000).

The invention also provides a film comprising at least one component formed from an inventive composition.

An inventive article may have a combination of two or more embodiments as described herein.

The invention also provides a method of preparing a composition, comprising a blend, wherein said blend comprises a high molecular weight ethylene-based interpolymer and a low molecular weight ethylene-based interpolymer, said method comprising:

a) polymerizing either the high molecular weight ethylene-based interpolymer or the low molecular weight ethylene-based interpolymer, in a first reactor, in the presence of a Ziegler-Natta catalyst system, to form a first interpolymer product;

b) transferring the first interpolymer product to another reactor; and

c) polymerizing, in the other reactor, the ethylene-based interpolymer that was not produced in the first reactor, in the presence of the Ziegler-Natta catalyst system; and

wherein the high molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.922 g/cc to 0.929 g/cc, and a high load melt index (I21) from 0.2 g/10 min to 1.0 g/10 min, and

wherein the low molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.940 g/cc to 0.955 g/cc, and a melt index (I2) from 6 g/10 min to 50 g/10 min; and

wherein the blend has a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and has a coefficient of viscosity average molecular weight (CMv) less than -0.0032 in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of

elution temperatures from 70°C to 90°C, and wherein Mv is the viscosity average molecular weight.

In one embodiment, the polymerizations take place in at least two reactors. In another embodiment, the polymerizations take place in two reactors. In another embodiment, at least one reactor is a gas phase reactor.

In another embodiment, catalyst is fed only into a first reactor.

In another embodiment, the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in a gas phase polymerization.

In another embodiment, the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in a slurry polymerization.

In another embodiment, the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer each takes place in a gas phase reactor, and wherein the reactors are operated in series. In a further embodiment, no catalyst is added to the second reactor.

In another embodiment, the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in a gas phase/slurry polymerization combination.

In another embodiment, the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer of takes place in the presence of a Ziegler/Natta catalyst.

In another embodiment, the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in the presence of a metallocene catalyst.

In another embodiment, the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in the presence of a metal compound selected from the group consisting of vanadium metal compound, zirconium metal compound, hafnium metal compound and titanium metal compound.

In another embodiment, the gas phase polymerization takes place in the presence of an induced condensing agent, and wherein the dew point of the cycle gas is less than the inlet temperature of the recycle gas. In a further embodiment, the induced condensing agent is isopentane or hexane.

The invention also provides a method of preparing an inventive composition, said method comprising polymerizing the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer in one reactor, and in the presence of two Ziegler-Natta catalyst systems.

The invention also provides a method of preparing an inventive composition, said method comprising:

a) polymerizing the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer in a first reactor, and in the presence of two Ziegler-Natta catalyst systems to form a first polymer product;

b) transferring the first polymer product to a second reactor; and

c) polymerizing further the first polymer product in the second reactor.

The invention also provides a method of preparing an inventive composition, said method comprising:

a) polymerizing the high molecular weight ethylene-based interpolymer or the low molecular weight ethylene-based interpolymer in a first reactor and in the presence of a first Ziegler-Natta catalyst system, to form a first polymer product;

b) transferring the first interpolymer product to a second reactor; and

c) polymerizing, in the second reactor, the ethylene-based interpolymer that was not produced in the first reactor, in the presence of a second Ziegler-Natta catalyst system.

An inventive method may have a combination of two or more embodiments as described herein.

The inventive compositions, blends, articles and methods, each may comprise a combination of two or more of the respective embodiments, as described herein. Further details of the embodiments of the invention are described below.

Polymer Composition

As discussed above, the inventive compositions comprise a blend containing a high molecular weight ethylene-based interpolymer and a low molecular weight polyethylene-based interpolymer. Additional features of these components are described below.

The High Molecular Weight (HMW) Component

The high molecular weight ethylene-based interpolymer has a density greater than, or equal to, 0.922 g/cc, preferably greater than, or equal to, 0.9225 g/cc, and more preferably greater than, or equal to, 0.923 g/cc. In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer has a density less than, or equal to, 0.929 g/cc, preferably less than, or equal to, 0.928 g/cc, and more preferably less than, or equal to 0.927 g/cc. In another embodiment, the density of the high molecular weight ethylene-based interpolymer is in the range from 0.922 to 0.928 g/cc, and preferably in the range from 0.9229 to 0.9271 g/cc. When the density is greater than 0.929 and/or less than 0.922, the 60°C burst performance suffers.

The high molecular weight ethylene-based interpolymer has a high load melt index, I21, (190°C, 21.6 kg weight, ASTM 1238-03) greater than, or equal to, 0.20, preferably greater than, or equal to, 0.25, and more preferably greater than, or equal to, 0.30 (units of grams per 10 minutes). In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer has a high load melt index, I21 less than, or equal to, 1.0, preferably less than, or equal to, 0.9, and more preferably less than, or equal to, 0.8. In yet another embodiment, the I21 ranges from 0.20 to 1.0 grams per 10 minutes, and preferably from 0.25 to about 1.0 grams per 10 minutes. When the I21 is greater than 1.0 or less than 0.20, the 60°C long term burst performance suffers.

In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer is an ethylene/α-olefin interpolymer. Inone embodiment, the α-olefin is a C3-C20 α-olefin, a C4-C20 α-olefin, and more preferably a C4-C12 α-olefin, and even more preferably a C4-C8 α-olefin, and most preferably C6-C8 α-olefin.

The term "interpolymer," as used herein, refers to a polymer having polymerized therein at least two monomers. It includes, for example, copolymers, terpolymers and

tetrapolymers. As discussed above, it particularly includes a polymer prepared by polymerizing ethylene with at least one comonomer, typically an alpha olefin (α-olefin) of 3 to 20 carbon atoms (C3-C20), or 4 to 20 carbon atoms (C4-C20), or 4 to 12 carbon atoms (C4-C12) or 4 to 8 carbon atoms (C4-C8), or 6 to 8 carbon atoms (C6-C8). The α-olefins include, but are not limited to, propylene 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, and 1-octene. Preferred α-olefins include propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, and 1-octene. Especially preferred α-olefins include 1-hexene and 1-octene, and more preferably 1-hexene. The α-olefin is desirably a C3–C10 α-olefin, and more desirably a C3–C8 α-olefin, and most desirably C6-C8 α-olefin.

Interpolymers include ethylene/butene (EB) copolymers, ethylene/hexene-1 (EH), ethylene/octene-1 (EO) copolymers, ethylene/alpha-olefin/diene modified (EAODM) interpolymers such as ethylene/propylene/diene modified (EPDM) interpolymers and ethylene/propylene/octene terpolymers. Preferred copolymers include EB, EH and EO copolymers, and most preferably EH and EO copolymers.

In a preferred embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer is an ethylene/1-hexene interpolymer. In a further embodiment, the ethylene/1-hexene copolymer has a hexene/ethylene (C6/C2) ratio from 0.03:1 to 0.105:1. In yet a further embodiment, the ethylene/1-hexene copolymer has a hydrogen/ethylene (H2/C2) ratio from 0.01 to 0.09. In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer has a g' of 1 signifying a linear polymer.

The high molecular weight component may comprise a combination of two or more embodiments as described herein.

The Low Molecular Weight (LMW) Component

The low molecular weight ethylene-based interpolymer has a density greater than, or equal to, 0.940 g/cc, preferably greater than, or equal to, 0.942 g/cc, and more preferably greater than, or equal to, 0.945 g/cc. In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer has a density less than, or equal to, 0.957 g/cc, preferably less than, or equal to, 0.955 g/cc. In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer has a density less than, or equal to, 0.953

g/cc. In another embodiment, the density ranges from 0.940 to 0.955 g/cc, and preferably from 0.946 to 0.955 g/cc. Typically, when the density is greater than 0.955 g/cc, the 60°C burst performance is not most optimum. When the density is less than 0.940 g/cc, the 60°C burst performance will suffer

The low molecular weight ethylene-based interpolymer has a melt index, I2, (190°C, 2.16 kg weight, ASTM 1238-03) greater than, or equal to, 6, preferably greater than, or equal to, 7, and more preferably greater than, or equal to, 8 (units of grams per 10 minutes). In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer has a melt index, I2, less than, or equal to, 50, preferably less than, or equal to, 47, and more preferably less than, or equal to, 45. In another embodiment, the melt index range from 6 to 50 grams per 10 minutes, preferably in the range from 8 to 47 grams per 10 minutes, more preferably in the range from 10 to 45 grams per 10 minutes, and even more preferably from 15 to 25 grams per 10 minutes. When the I2 is greater than 50 or less than 6, the 60°C burst performance will suffer.

In another embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer is an ethylene/α-olefin interpolymer. In another embodiment, the α-olefin is a C3-C20 α-olefin, a preferably a C4-C20 α-olefin, and more preferably a C4-C12 α-olefin, and even more preferably a C4-C8 α-olefin and most preferably C6-C8 α-olefin. The α-olefins include, but are not limited to, propylene 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, and 1-octene. Preferred α-olefins include propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, and 1-octene. Especially preferred α-olefins include 1-hexene and 1-octene, and more preferably 1-hexene. The α-olefin is desirably a C3-C8 α-olefin, and more desirably a C4-C8 α-olefin and most desirably a C6-C8 α-olefin.

Interpolymers include ethylene/butene-1 (EB) copolymers, ethylene/hexene-1 (EH), ethylene/octene-1 (EO) copolymers, ethylene/alpha-olefin/diene modified (EAODM) interpolymers such as ethylene/propylene/diene modified (EPDM) interpolymers and ethylene/propylene/octene terpolymers. Preferred copolymers include EB, EH and EO copolymers, and most preferred copolymers are EH and EO.

In a preferred embodiment, the low molecular weight component is an ethylene/1-hexene copolymer. In a further embodiment, the ethylene/1-hexene

copolymer has a hexene/ethylene (C6/C2) ratio from 0.01 to 0.065. In yet a further embodiment, the ethylene/1-hexene copolymer has a hydrogen/ethylene (H2/C2) ratio from 0.1 to 1.0. The LMW component is a linear polymer.

The low molecular weight component may comprise a combination of two or more embodiments as described herein.

In a preferred embodiment, the LMW component is determined by operating at a known set of reactor conditions to produce the desired component melt index and density. These conditions are determined by producing that product alone to determine the appropriate reactor temperature, H2/C2 and C6/C2 ratios, which are then used when operating the LMW component, as the second reactor, in series, to produced the desired Melt Index and Density.

One preferred process for producing the LMW component alone is as follows. Ethylene is copolymerized with 1-hexene in a fluidized bed reactor. The polymerization is continuously conducted after equilibrium is reached, under the respective conditions, as set forth in the tables (see Tables 1A and 1B) below. Polymerization is initiated by continuously feeding the catalyst and cocatalyst into a fluidized bed of polyethylene granules, together with ethylene, 1-hexene and hydrogen. Inert gases, nitrogen and isopentane, make up the remaining pressure in the reactors. A model of this data could then be developed, and used to control this second reactor component.

TABLE 1A: Reaction Conditions

Sample	1	2	3	4	5	6	7
Temp. °C	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
Pressure, psig	399	398	399	399	299	299	299
C2 Part. Pressure, psi	90.0	90.0	89.9	90.0	73.3	73.5	52.3
H2/C2 Molar Ratio	0.60	0.40	0.90	0.83	0.600	0.614	0.584
C4/C2 Molar Ratio	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C6/C2 Molar Ratio	0.033	0.034	0.031	0.032	0.033	0.020	0.060
IC5%	0.867	0.820	0.860	0.842	0.283	0.329	0.383
Cat Feed Rate ul/hr	4.8	3.5	5.4	5.4	3	3	3
Cocatalyst	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL
Cocat. Feed Rate, cc/hr	210	183	231	210	128	130	134
Production Rate, lb/hr	28.3	28.3	24.6	26.5	25.0	24.9	24.9
Bed Weight, lbs	83.7	83.7	83.3	83.1	66.4	66.8	66.6
FBD(lb/ft^3)	13.2	12.2	14.5	14.2	11.9	11.8	11.7
Bed Volume, ft^3	6.3	6.9	5.7	5.9	5.6	5.7	5.7
Residence Time, hr	3.0	3.0	3.4	3.1	2.7	2.7	2.7
STY, lb/hr/ft^3	4.5	4.1	4.3	4.5	4.5	4.4	4.4

TABLE 1B: Resin Properties

Sample	1	2	3	4	5	6	7
Melt Index, dg/min I2	21.3	7.4	65.6	48.5	19.73	17.80	22.93
Melt Index, dg/min I5	61.0	21.1	187.1	137.9	56.6	51.2	66.0
Flow Index, dg/min I21	548	182	1688	1238	517	461	604
Density, g/cc	0.9508	0.9474	0.9535	0.9525	0.9497	0.9537	0.9418
MFR (I21/I2)	25.7	24.6	25.7	25.5	26.2	25.9	26.3
MFR (I21/I5)	9.0	8.6	9.0	9.0	9.1	9.0	9.2
Residual Ti., ppm	1.74	1.42	2.14	2.18	2.36	2.34	3.28
Residual Al, ppm	57.0	48.5	59.1	62.0	74.0	110.0	71.0
Al/Ti molar	58.6	61.0	49.6	50.1	56.0	83.0	38.8
Bulk Density, lb/ft^3	22.2	19.1	24.2	23.6	22.2	22.5	21.7
APS, inches	0.023	0.028	0.021	0.021	0.023	0.026	0.019
Fines, Wt% LT 120 Mesh	2.40	1.06	2.20	2.93	2.04	1.80	4.52

Linear Ethylene-based Interpolymers

As discussed above the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer are each a linear ethylene-based interpolymer, and preferably a heterogeneously branched linear or a homogeneously branched linear ethylene-based interpolymer. The term "linear ethylene-based interpolymer," as used herein, refers to an interpolymer that lacks long-chain branching, or lacks measureable amounts of long chain branching, as determined by techniques known in the art, such as NMR spectroscopy (for example 1C NMR as described by Randall, Rev. Macromal. Chem. Phys., C29 (2&3), pp. 285-293, incorporated herein by reference). Long-chain branched interpolymers are described in U.S. Patent Nos. 5,272,236 and 5,278,272. As known in the art, the heterogeneously branched linear and homogeneously branched linear interpolymers have short chain branching due to the incorporation of comonomer into the growing polymer chain.

The terms "homogeneous" and "homogeneously-branched" are used in reference to an ethylene/α-olefin polymer (or interpolymer), in which the α-olefin comonomer is randomly distributed within a given polymer molecule, and substantially all of the polymer molecules have the same ethylene-to-comonomer ratio. These interpolymers are typically prepared using a metallocene catalyst system.

The homogeneously branched linear ethylene interpolymers are ethylene interpolymers, which lack long chain branching (or measureable amounts of long chain branching), but do have short chain branches, derived from the comonomer polymerized into the interpolymer, and in which the comonomer is homogeneously distributed, both within the same polymer chain, and between different polymer chains. Homogeneously branched linear ethylene interpolymers lack long chain branching, just as is the case for the linear low density polyethylene polymers or linear high density polyethylene polymers, made using uniform branching distribution polymerization processes as described, for example, by Elston in U.S. Patent 3,645,992.

Commercial examples of homogeneously branched linear ethylene/α-olefin interpolymers include TAFMER™ polymers supplied by the Mitsui Chemical Company and EXACT™ and EXCEED™ polymers supplied by ExxonMobil Chemical Company.

In a preferred embodiment, the ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear ethylene interpolymer. Heterogeneously branched linear ethylene interpolymers include, but are not limited to, interpolymers of ethylene and one or more C_3 to C_8 α-olefins. Heterogeneously branched ethylene interpolymers can be prepared using Ziegler-Natta catalyst systems. Both the molecular weight distribution, and the short chain branching distribution, each arising from α-olefin (or comonomer) copolymerization, are relatively broad compared to homogeneously branched linear and homogeneously branched linear substantially linear ethylene interpolymers. Heterogeneously branched linear ethylene interpolymers can be made in a solution, slurry, or gas phase process using a Ziegler-Natta catalyst. For example, see U.S. Patent No. 4,339,507, which is fully incorporated herein by reference.

Heterogeneously branched linear ethylene-based interpolymers differ from the homogeneously branched ethylene-based interpolymers, primarily in their comonomer

branching distribution. For example, heterogeneously branched interpolymers have a branching distribution, in which the polymer molecules do not have the same ethylene-to-comonomer ratio. For example, heterogeneously branched LLDPE polymers have a distribution of branching, including a highly branched portion (similar to a very low density polyethylene), a medium branched portion (similar to a medium branched polyethylene) and an essentially linear portion (similar to linear homopolymer polyethylene).

As discussed above, heterogeneously branched ethylene-based interpolymers are typically prepared with a Ziegler/Natta catalyst system. These linear interpolymers lack long chain branching, or measureable amounts of long chain branching, as discussed above.

Heterogeneously branched ethylene-based interpolymers include, but are not limited to, linear medium density polyethylene (LMDPE), linear low density polyethylene (LLDPE), very low density polyethylene (VLDPE), and ultra low density polyethylene (ULDPE). Commercial polymers include DOWLEX™ polymers, ATTANE™ polymer, TUFLIN™ polymers, and FLEXOMER™ polymers (all from The DOW Chemical Company), and ESCORENE™ LLDPE polymers (from Exxon Mobil).

In preferred embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer is prepared using a Ziegler/Natta catalyst system, and the low molecular weight ethylene-based interpolymer is prepared using a Ziegler/Natta catalyst system.

In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and the low molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear ethylene-based interpolymer.

Polyethylene Blend

As discussed above, the polyethylene blend of the invention comprises a high molecular weight ethylene-based interpolymer and a low molecular weight ethylene-based interpolymer. In a preferred embodiment, the blend is an in-situ blend. An in-situ blend is formed in a polymerization reactor (or reactor blend), as opposed to a post-

reactor blend formed by mixing polymer components after the separate polymerization of each component.

The inventive blend has a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and has a coefficient of viscosity average molecular weight (CMv) less than -0.0032, and preferably less than -0.0036, and more preferably less than -0.0040, in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of elution temperatures from 70°C to 90°C. Here, Mv is the viscosity average molecular weight.

ATREF

General Overview

The inventive blend is characterized by ATREF (Analytical Temperature Rising Elution Fractionation), as described, for example, in Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982); in U.S. Patent 4,798,081 (Hazlitt et al.); or in U.S. Patent 5,089,321 (Chum et al.), the disclosures of all of which are fully incorporated herein by reference. See also L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Poly. Symp., 45, 25-37 (1990), which is fully incorporated herein by reference.

In the technique of Analytical Temperature Rising Elution Fractionation (as described in U.S. Patent 4,798,081), the polymer composition to be analyzed is dissolved in a suitable hot solvent (for example, 1,2,4-trichlorobenzene), and allowed to crystallized in a column containing an inert support (for example, stainless steel shot), by slowly reducing the temperature of the column. The column is equipped with both an (1) infra-red detector (for example, an IR-4 from Polymer ChAR, Valencia, Spain), or a refractive index, and (2) a differential viscometer (DV) detector. An ATREF-DV chromatogram curve is then generated by eluting the crystallized polymer sample from the column, by slowly increasing the temperature of the column.

The ATREF curve is also frequently called the short chain branching distribution (SCBD), since it indicates how the comonomer (for example, hexene) is distributed throughout the sample, in that as elution temperature decreases, comonomer content increases. The IR detector provides concentration of polymer as a function of temperature, which can be used to generate the short chain branching distribution. The

differential viscometer detector provides an estimate of the viscosity average molecular weight at each elution temperature (see U.S. Patent 4,798,081). The generated curves that show data obtained from both the IR detector and the differential viscometer detector are known as, collectively, an ATREF-DV overlay profile.

The inventive blends show a characteristic decrease in the measured viscosity average molecular weight (Mv) as the column temperature increases. This decrease in the Mv is observed especially in the region from 70°C to 90°C. In this region (70°C-90°C), a regression slope can be calculated from the log(Mv) versus elution temperature, using a linear regression technique, such as available in the EXCEL program LINEST (MicroSoft Corp., Redmond, Washington). The regression slope is also denoted as the coefficient of the viscosity average molecular weight (CMv).

A more detailed description of the Analytical Temperature Rising Elution Fractionation – Differential Viscometry (ATREF-DV) analysis is described below.

Determination of the Coefficient of Viscosity Average Molecular Weight (CMv) using ATREF-DV

Fractionation by Analytical Temperature Rising Elution Fractionation – Differential Viscometry, ATREF-DV, was performed on the polymer samples, using the methods and apparatus described by Wild[1] and Hazlitt[2,3]. The column was constructed from 1/8" x 18" thin-wall stainless-steel tubing, and packed with 0.023" x 0.023" stainless-steel shot from Pellets Inc. (Tonawanda, New York). The column had a 1.5 ml interstitial volume.

A controlled GC (Gas Chromatography) oven was used to affect the temperature profiles. Two additional ovens provided high temperature thermal control, respectively, for the sample loading chamber, and a value section, which contained various valves for directing solvent flow. These later two ovens were maintained at 130°C.

As discussed above, the polymer sample was dissolved in a suitable solvent, such as 1,2,4-trichlorobenzene (containing 180 ppm BHT as an antioxidant) to form a

[1] L.Wild, T.R. Ryle, D.C. Knobeloch, and I. R. Peat, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 20, 441-455 (1982).
[2] L. Hazlitt and D. Moldovan, US Patent 4,798,081, 1989.
[3] L. Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia*, **45**, 25-37 (1990).

polymer solution. The initial polymer concentration was between 50 mg and 200 mg in 50 ml (at room temperature) of the 1,2,4-trichlorobenzene (TCB), and this concentration was adjusted to accommodate the sharpness of the eluting peaks, so that it would not exceed the maximum response for the concentration and viscosity detection in the data collection hardware. Such adjustments can be made by one skilled in the art.

The polymer solution was deposited on the stainless steal column, at a column temperature of 130°C. Once deposited on the column, the temperature of the column was decreased at a maintained rate of -0.1°C/min, to a final column temperature of about 20°C. Next, the elution temperature was increased at a rate of 1.0°C/min, from 20°C to 122°C. The solvent elution also began at this time, and the solvent (1,2,4-trichlorobenzene containing 180 ppm BHT as an antioxidant) flow rate was 1.0 ml/min. The elution was directed, via heated transfer lines, to, first, an IR-4[4] infrared detector, second, a PD2040 low angle laser light scattering (LALLS) detector[5], and finally, a Model H502C differential viscometer[6]. Each detector was maintained at a temperature of 140°C. A reservoir for solvent waste was provided after the sequence of detectors. Temperature control, valve sequencing and data collection were achieved using LabView[7] software[8] on a personal computer.

The data collected for each copolymer, during each elution of the ATREF-DV apparatus, consisted of the column elution temperature [RTD, T_i(°C)], the mass or concentration response [infrared detector, IR_i(mv)], the differential viscosity response [differential viscometer, DP_i(mv)], the Inlet Pressure [differential viscometer, IP_i(mv)], and the light scattering response [LALLS detector, LS_i(mv)]. These are collected at five second intervals. The detector offsets or lag times are corrected in the data processing step. The various detectors are calibrated by using polymers of known weight average molecular weight and intrinsic viscosity[9]. The baseline subtracted data

[4] Sold by PolymerChar of Valencia, Spain.
[5] Sold by Precision Detectors of Bellingham MA.
[6] Sold by Viscotek of Houton, Texas.
[7] Trademark of National Instruments of Austin, TX.
[8] Written under contract with Quantum Automation of Houston, TX.
[9] A. Degroot et al, *Waters International GPC Conference* (1998).

is used in the following equations, where the subscripted *i* represents an arbitrary data point.

Equation 1 shows the relationship between the intrinsic viscosity, $[\eta]_0$, and the viscosity average molecular weight, M_v, for the whole polymer. The values of K and a are $6.3*10^{-4}$ and 0.7, respectively.

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

Equation 2 describes how the differential viscosity, η_i, and the inlet pressure, Inlet, P_i, is used to estimate $[\eta]_{0,i}$ for an arbitrary data point using the concentration, c_i.

$$[\eta]_{0,i} = \frac{4 \cdot \eta_i}{Inlet\_P_i - 2 \cdot \eta_i} \Big/ c_i \qquad \text{(Equation 2)}$$

Equation 3 describes how to calculate the viscosity average molecular weight, $M_{v,i}$.

$$M_{v,i} = \left[\frac{1}{K} \cdot \frac{4 \cdot \eta_i}{IP_i - 2 \cdot \eta_i} \right]^{1/a} \qquad \text{(Equation 3)}$$

Equations 4 and 5 describe how to use the signals from the viscometer, DP_i and IP_i to estimate the differential viscosity, η_i, and the inlet pressure, Inlet_P_i.

$$\eta_i = k_{DP} \cdot DP_i \qquad \text{(Equation 4)}$$

$$Inlet\_P_i = k_{IP} \cdot IP_i \qquad \text{(Equation 5)}$$

Equation 6 describes how to calculate the concentration, c_i, for an arbitrary point from the IR response, IR_i.

$$c_i = k_{IR} \cdot IR_i \qquad \text{(Equation 6)}$$

Equation 7 shows the normalization step needed to calculate the overall moments, M_v and M_w.

$$C_{total} = \sum_i c_i \cdot w_i \qquad \text{(Equation 7)}$$

Equation 8 shows how to calculate the weight average molecular weight for an arbitrary point.

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

Equations 9 and 10 are used to estimate the values of the various detector constants, k_{DP}, k_{IP}, k_{IR}, and k_{LS}, using at least two different polymers, for which the intrinsic viscosity and the weight average molecular weight are known, and adjusting the detector constants, until the proper moments are obtained.

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

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

Alternatively, the viscometer can be calibrated using methods described by the manufacturer, and the remaining coefficients, k_{IR}, and k_{LS}, can be obtained as described above. For the purposes of the current invention, only the viscosity average molecular weight, $M_{v,i}$, is required.

As discussed above, the viscosity average molecular weights, $M_{v,i}$, and the elution temperatures, T_i, are used to calculate the coefficient of viscosity average molecular weight, CMv, using simple linear regression. This coefficient is the slope for

the regression line (log(Mv) vs. elution temperature) using the points between 70°C and 90°C in the ATREF-DV data. The values of the logarithm of the viscosity average molecular weights, Log $M_{v,i}$, are treated as the y values, and the elution temperatures, T_i, are treated as the x values. As discussed above, the regression slope can be obtained using commercially available routines, such as the function LINEST in EXCEL[10].

Polyethylene Composition

In one embodiment, the composition has a density greater than, or equal to, 0.930 g/cc, preferably greater than, or equal to, 0.932 g/cc, and more preferably greater than, or equal to, 0.935 g/cc and most preferably greater than or equal to 0.9375 g/cc. In another embodiment, composition has a density less than, or equal to, 0.945 g/cc, preferably less than, or equal to, 0.942 g/cc. In another embodiment, the composition has a density from 0.930 to 0.945 g/cc, and preferably from 0.932 to 0.943 g/cc, and more preferably from 0.935 to 0.942 g/cc, and most preferably from 0.9375-0.942 g/cc.

In a preferred embodiment, composition has a high load melt index, I21, (190°C, 21.6 kg weight, ASTM 1238-03) greater than, or equal to, 5, preferably greater than, or equal to, 6, and more preferably greater than, or equal to, 7 (units of grams per 10 minutes). In another embodiment, composition has a high load melt index, I21 less than, or equal to, 18, preferably less than, or equal to, 16, and more preferably greater than, or equal to, 14. In yet another embodiment, the I21 ranges from 5 to 18 grams per 10 minutes, and preferably in the range from 7 to 15 grams per 10 minutes, and more preferably in the range from 7.5 to 12 grams per 10 minutes. A composition with a high load melt index less than 5 will be more difficult to extrude. A composition with a high load melt index greater than 18 will have reduced performance properties of SCG, RCP, long term burst, and the like.

In another embodiment, the high molecular weight ethylene-based interpolymer is present in an amount less than, or equal to 60 weight percent, preferably less than, or equal to 58 weight percent, and more preferably less than, or equal to 55 weight percent, based on the sum weight of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer. In another

[10] Sold by Microsoft Corp.

embodiment, the low molecular weight ethylene-based interpolymer is present in an amount greater than, or equal to 40 weight percent, preferably greater than, or equal to 42 weight percent, and more preferably greater than, or equal to 45 weight percent, based on the sum weight of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer. In another embodiment, the weight ratio of the high molecular weight component to the low molecular weight component (HMW/LMW) is from 60/40 to 45/55, and more preferably from 55/45 to 45/55.

The composition may comprise a combination of two or more embodiments as described herein.

Catalysts

Typical transition metal catalyst systems, which can be used to prepare the inventive blend, are Ziegler-Natta catalyst systems, such as magnesium/titanium based catalyst systems, which can be exemplified by the catalyst system described in US 4,302,565, incorporated herein by reference. See also WO 2006/023057, and WO 2005/012371, each incorporated herein by reference.

In some embodiments, preferred catalysts, used in the process to make the blends of the present invention, are of the magnesium/titanium type. In particular, for gas phase polymerizations, the catalyst is made from a precursor comprising magnesium and titanium chlorides in an electron donor solvent. This solution is often either deposited on a porous catalyst support, or a filler is added, which, on subsequent spray drying, provides additional mechanical strength to the particles. The solid particles from either support methods are often slurried in a diluent, producing a high viscosity mixture, which is then used as catalyst precursor. Exemplary catalyst types are described in U.S. Patent 6,187,866 and U.S. Patent 5,290,745, the entire contents of both are herein incorporated by reference. Precipitated/crystallized catalyst systems, such as those described in U.S. Patent 6,511,935 and U.S. Patent 6,248,831, the entire contents of both are herein incorporated by reference, may also be used.

In one embodiment, the catalyst precursor has the formula $Mg_dTi(OR)_e X_f (ED)_g$, wherein R is an aliphatic or aromatic hydrocarbon radical having 1 to 14 carbon

atoms or COR', wherein R' is a aliphatic or aromatic hydrocarbon radical having 1 to 14 carbon atoms; each OR group is the same or different; X is independently chlorine, bromine or iodine; ED is an electron donor; d is 0.5 to 56; e is 0, 1, or 2; f is 2 to 116; and g is >2 and up to 1.5*d + 3. Such a precursor is prepared from a titanium compound, a magnesium compound, and an electron donor.

The electron donor is an organic Lewis base, liquid at temperatures in the range of about 0°C to about 200°C, and in which the magnesium and titanium compounds are soluble. The electron donor compounds are sometimes also referred to as Lewis bases. The electron donor can be an alkyl ester of an aliphatic or aromatic carboxylic acid, an aliphatic ketone, an aliphatic amine, an aliphatic alcohol, an alkyl or cycloalkyl ether, or mixtures thereof, and each electron donor having 2 to 20 carbon atoms. Among these electron donors, the preferred are alkyl and cycloalkyl ethers having 2 to 20 carbon atoms; dialkyl, diaryl, and alkylaryl ketones having 3 to 20 carbon atoms; and alkyl, alkoxy, and alkylalkoxy esters of alkyl and aryl carboxylic acids having 2 to 20 carbon atoms. The most preferred electron donor is tetrahydrofuran. Other examples of suitable electron donors are methyl formate, ethyl acetate, butyl acetate, ethyl ether, dioxane, di-n-propyl ether, dibutyl ether, ethanol, 1-butanol, ethyl formate, methyl acetate, ethyl anisate, ethylene carbonate, tetrahydropyran, and ethyl propionate.

While a large excess of electron donor may be used initially to provide the reaction product of titanium compound and electron donor, the final catalyst precursor contains about 1 to about 20 moles of electron donor per mole of titanium compound, and preferably about 1 to about 10 moles of electron donor per mole of titanium compound.

Since the catalyst will act as a template for the growth of the polymer, it is essential that the catalyst precursor be converted into a solid. It is also essential that the resultant solid has the appropriate particle size and shape to produce polymer particles with relatively narrow size distribution, low amounts of fines and good fluidization characteristics. Although this solution of Lewis Base, magnesium and titanium compounds may be impregnated into a porous support, and dried to form a solid catalyst, it is preferred that the solution be converted into a solid catalyst via spray drying. Each of these methods thus forms a "supported catalyst precursor."

The spray dried catalyst product is then, preferentially placed into mineral oil slurry. The viscosity of the hydrocarbon slurry diluent is sufficiently low, so that the slurry can be conveniently pumped through the pre-activation apparatus, and eventually into the polymerization reactor. The catalyst is fed using a slurry catalyst feeder. A progressive cavity pump, such as a Moyno pump, is typically used in commercial reaction systems, while a dual piston syringe pump is typically used in pilot scale reaction systems, where the catalyst flows are less than, or equal to, 10 cm^3/hour (2.78 x 10-9 m^3/s) of slurry.

A cocatalyst, or activator, is also fed to the reactor to effect the polymerization. Complete activation by additional cocatalyst is required to achieve full activity. The complete activation normally occurs in the polymerization reactor, although the techniques taught in EP 1,200,483, incorporated herein by reference, may also be used.

The cocatalysts, which are reducing agents, are typically comprised of aluminum compounds, but compounds of lithium, sodium and potassium, alkaline earth metals, as well as compounds of other earth metals, other than aluminum are possible. The compounds are usually hydrides, organometal or halide compounds. Butyl lithium and dibutyl magnesium are examples of useful compounds.

An activator compound, which is generally used with any of the titanium based catalyst precursors, can have the formula $AlR_aX_bH_c$, wherein each X is independently chlorine, bromine, iodine, or OR'; each R and R' is independently a saturated aliphatic hydrocarbon radical having 1 to 14 carbon atoms; b is 0 to 1.5; c is 0 or 1; and a+b+c=3. Preferred activators include alkylaluminum mono- and dichlorides, wherein each alkyl radical has 1 to 6 carbon atoms, and the trialkylaluminums. Examples are diethylaluminum chloride and tri-n-hexylaluminum. About 0.10 moles to about 10 moles, and preferably about 0.15 moles to about 2.5 moles, of activator are used per mole of electron donor. The molar ratio of activator to titanium is in the range of about 1:1 to about 10:1, and is preferably in the range of about 2:1 to about 5:1.

The hydrocarbyl aluminum cocatalyst can be represented by the formula R_3Al or R_2AlX, wherein each R is independently alkyl, cycloalkyl, aryl, or hydrogen; at least one R is hydrocarbyl; and two or three R radicals can be joined to form a heterocyclic structure. Each R, which is a hydrocarbyl radical, can have 1 to 20 carbon atoms, and preferably has 1 to 10 carbon atoms. X is a halogen, preferably chlorine, bromine, or

iodine. Examples of hydrocarbyl aluminum compounds are as follows: triisobutylaluminum, tri-n-hexylaluminum, di-isobutyl-aluminum hydride, dihexylaluminum hydride, di-isobutylhexylaluminum, isobutyl dihexylaluminum, trimethylaluminum, triethylaluminum, tripropylaluminum, triisopropylaluminum, tri-n-butylaluminum, trioctylaluminum, tridecylaluminum, tridodecylaluminum, tribenzylaluminum, triphenylaluminum, trinaphthylaluminum, tritolylaluminum, dibutylaluminum chloride, diethylaluminum chloride, and ethylaluminum sesquichloride. The cocatalyst compounds can also serve as activators and modifiers.

Activators can be added to the precursor either before and/or during polymerization. In one procedure, the precursor is fully activated before polymerization. In another procedure, the precursor is partially activated before polymerization, and activation is completed in the reactor. Where a modifier is used, instead of an activator, the modifiers are usually dissolved in an organic solvent, such as isopentane. Where a support is used, the modifier is typically impregnated into the support, following impregnation of the titanium compound or complex, after which the supported catalyst precursor is dried. Otherwise, the modifier solution is added by itself directly to the reactor. Modifiers are similar in chemical structure and function to the activators, as are cocatalysts. For variations, see for example, U.S. Patent 5,106,926, incorporated herein by reference in its entirety. The cocatalyst is preferably added separately neat, or as a solution in an inert solvent, such as isopentane, to the polymerization reactor at the same time as the flow of ethylene is initiated.

In those embodiments that use a support, the precursor is supported on an inorganic oxide support, such as silica, aluminum phosphate, alumina, silica/alumina mixtures, silica that has been modified with an organoaluminum compound, such as triethyl aluminum, and silica modified with diethyl zinc. In some embodiments silica is a preferred support. A typical support is a solid, particulate, porous material essentially inert to the polymerization. It is used as a dry powder having an average particle size of about 10 μm to about 250 μ, and preferably about 30 μm to about 100 μm; a surface area of at least 200 m2/g and preferably at least about 250 m^2/g; and a pore size of at least about 100 x 10-10 m and preferably at least about 200 x 10-10 m. Generally, the amount of support used, is that which will provide about 0.1 millimole to about 1.0

millimole of titanium per gram of support, and preferably about 0.4 millimole to about 0.9 millimole of titanium per gram of support. Impregnation of the above mentioned catalyst precursor into a silica support can be accomplished by mixing the precursor and silica gel in the electron donor solvent, or other solvent, followed by solvent removal under reduced pressure. When a support is not desired, the catalyst precursor can be used in liquid form.

Polymerization

The novel composition can be made by a variety of methods. For example, it may be made by blending or mixing the high molecular weight interpolymer and the low molecular weight interpolymer, or by melt-blending the individually melted components. Alternatively, it may be made in situ, in one or more polymerization reactors, including, but not limited to, a dual reactor configuration.

In a preferred dual reactor configuration, the catalyst precursor and the cocatalyst are introduced in the first reactor, and the polymerizing mixture is transferred to the second reactor for further polymerization. Insofar as the catalyst system is concerned, only cocatalyst, if desired, is added to the second reactor from an outside source. Optionally the catalyst precursor may be partially activated prior to the addition to the reactor (preferably the first reactor), followed by further "in reactor activation" by the cocatalyst.

In the preferred dual reactor configuration, a relatively high molecular weight (low melt flow index) copolymer is prepared in the first reactor. Alternatively, the low molecular weight copolymer can be prepared in the first reactor, and the high molecular weight copolymer can be prepared in the second reactor. For purposes of the present disclosure, the reactor, in which the conditions are conducive to making a high molecular weight polymer, is known as the "high molecular weight reactor". Alternatively, the reactor, in which the conditions are conducive to making a low molecular weight polymer, is known as the "low molecular weight reactor." Irrespective of which component is made first, the mixture of polymer and an active catalyst is preferably transferred from the first reactor to the second reactor, via an

interconnecting device, using nitrogen, or second reactor recycle gas, as a transfer medium.

The polymerization in each reactor is preferably conducted in the gas phase using a continuous fluidized bed process. In a typical fluidized bed reactor, the bed is usually made up of the same granular resin that is to be produced in the reactor. Thus, during the course of the polymerization, the bed comprises formed polymer particles, growing polymer particles, catalyst particles fluidized by polymerization, and modifying gaseous components, introduced at a flow rate or velocity sufficient to cause the particles to separate and act as a fluid. The fluidizing gas is made up of the initial feed, make-up feed, and cycle (recycle) gas, that is, comonomers, and, if desired, modifiers and/or an inert carrier gas.

A typical fluid bed system includes a reaction vessel, a bed, a gas distribution plate, inlet and outlet piping, a compressor, cycle gas cooler, and a product discharge system. In the vessel, above the bed, there is a velocity reduction zone, and, in the bed, a reaction zone. Both are above the gas distribution plate. A typical fluidized bed reactor is further described in U.S. Patent 4,482,687, the entire contents of which are herein incorporated by reference.

The gaseous feed streams of ethylene, other gaseous alpha-olefins, and hydrogen, when used, are preferably fed to the reactor recycle line, as well as liquid or gaseous alpha-olefins and the cocatalyst solution. Optionally, the liquid cocatalyst can be fed directly to the fluidized bed. The partially activated catalyst precursor is preferably injected into the fluidized bed as a mineral oil slurry. Activation is generally completed in the reactors by the cocatalyst. The product composition can be varied by changing the molar ratios of the monomers introduced into the fluidized bed. The product is continuously discharged in granular or particulate form from the reactor, as the bed level builds up with polymerization. The production rate is controlled by adjusting the catalyst feed rate and/or the ethylene partial pressures in both reactors.

A preferred mode is to take batch quantities of product from the first reactor, and transfer these to the second reactor using the differential pressure generated by the recycle gas compression system. A system similar to that described in U.S. Patent

4,621,952, the entire contents of which are herein incorporated by reference, is particularly useful.

The pressure is about the same in both the first and second reactors. Depending on the specific method used to transfer the mixture of polymer and contained catalyst from the first reactor to the second reactor, the second reactor pressure may be either higher than, or somewhat lower than, that of the first. If the second reactor pressure is lower, this pressure differential can be used to facilitate transfer of the polymer catalyst mixture from Reactor 1 to Reactor 2. If the second reactor pressure is higher, the differential pressure across the cycle gas compressor may be used as the motive force to move polymer. The pressure, that is, the total pressure in either reactor, can be in the range of about 200 to about 500 psig (pounds per square inch gauge), and is preferably in the range of about 270 to about 450 psig (1.38, 3.45, 1.86 and 3.10 MPa, respectively). The ethylene partial pressure in the first reactor can be in the range of about 10 to about 150 psig, and is preferably in the range of about 20 to about 80 psig, and more preferably is in the range of about 25 to about 60 psig, (68.9, 1034, 138, 552, 172 and 414 MPa, respectively). The ethylene partial pressure in the second reactor is set according to the amount of copolymer to be produced in this reactor, to achieve the appropriate split. It is noted that increasing the ethylene partial pressure in the first reactor leads to an increase in ethylene partial pressure in the second reactor. The balance of the total pressure is provided by alpha-olefin other than ethylene and an inert gas such as nitrogen. Other inert hydrocarbons, such as an induced condensing agent, for example, isopentane or hexane, also contribute to the overall pressure in the reactor, according to their vapor pressure, under the temperature and pressure experienced in the reactor.

The hydrogen:ethylene mole ratio can be adjusted to control average molecular weights. The alpha-olefins (other than ethylene) can be present in a total amount of up to 15 percent by weight of the copolymer, and, if used, are preferably included in the copolymer in a total amount from about 0.5 to about 10 percent by weight, or more preferably from about 0.8 to about 4 percent by weight, based on the weight of the copolymer.

The residence time of the mixture of reactants including gaseous and liquid reactants, catalyst, and resin, in each fluidized bed can be in the range from about 1 to about 12 hours, and is preferably in the range from about 1.5 to about 5 hours. The reactors can be run in the condensing mode, if desired. The condensing mode is described in U.S. Patent 4,543,399, U.S. Patent 4,588,790 and U.S. Patent 5,352,749, the entire content of each is herein incorporated by reference.

While the polyethylene blends of subject invention are preferably produced in the gas phase by various low pressure processes, the blend can also be produced in the liquid phase in solutions or slurries by conventional techniques, again at low pressures. Low pressure processes are typically run at pressures below 1000 psi, whereas high pressure processes are typically run at pressures above 15,000 psi (6.89 and 103 MPa, respectively).

As discussed above, in a dual reactor system, the high molecular weight component or the low molecular weight component can be prepared in the first reactor or second reactor. Dual reactor systems include, but are not limited to, two gas phase fluidized bed reactors in series, two stirred tank reactors in series, two loop reactors in series, two solution spheres or loops in series, or a suitable combination of two reactors. For the reaction of interest, appropriate comonomer amounts, ethylene partial pressures, and temperatures will be adjusted to produce the desired composition. Such adjustments can be made by those skilled in the art.

High Molecular Weight Reactor Operation Conditions

In an embodiment suitable for pipes, operating temperature can range from about 70°C to about 110°C. The mole ratio of alpha-olefin to ethylene in this reactor can be in the range of from about 0.03:1 to about 0.105:1, and is preferably in the range of from about 0.04:1 to about 0.1:1 and most preferably from about 0.050:1 to about 0.095:1. The mole ratio of hydrogen (if used) to ethylene in this reactor can be in the range of from about 0.01:1 to about 0.09:1, preferably of from about 0.02 to about 0.05:1.

In an embodiment suitable for blown films, the high molecular weight reactor operating temperature is generally in the range from about 70°C to about 110°C. The

operating temperature is preferably varied with the desired density to avoid product stickiness in the reactor. The mole ratio of alpha-olefin to ethylene can be in the range from about 0.03 to about 0.105:1, preferably in the range from about 0.04:1 to about 0.1:1. The mole ratio of hydrogen to ethylene can be in the range from about 0.01:1 to about 0.09:1, and is preferably in the range from about 0.02:1 to about 0.05:1.

In an embodiment suitable for blow molding, the high molecular weight reactor operating temperature is generally in the range from about 70°C to about 110°C. The operating temperature is preferably varied with the desired density to avoid product stickiness in the reactor. The mole ratio of alpha-olefin to ethylene can be in the range from about 0.03:1 to about 0.105:1, preferably in the range from about 0.04:1 to about 0.1:1. The mole ratio of hydrogen to ethylene can be in the range from about 0.01:1 to about 1:1, and is preferably in the range from about 0.02:1 to about 0.05:1.

Low Molecular Weight Reactor Operation Conditions

In an embodiment suitable for pipes, blown films and blow molding, the operating temperature is generally in the range from about 70°C to about 110°C. The mole ratio of alpha-olefin to ethylene can be in the range from about 0.01 to about 0.065:1, preferably in the range from about 0.015:1 to about 0.055:1. The mole ratio of hydrogen to ethylene can be in the range from about 0.1:1 to about 1:1, and is preferably in the range from about 0.2:1 to about 0.95:1.

Additives

The inventive compositions may contain one or more additional components or additives. Suitable additional components include, for example, other polymers, fillers or additives, with the proviso that these additional components do not adversely interfere with the desired advantageous properties of the compositions of the invention. Rather, the additional components are selected such as to support the advantageous properties of an inventive composition and/or to support, or enhance, the composition's particular suitability for a desired application. "Other polymers," comprised in the composition of the invention, means polymers which do not qualify as a HMW

interpolymer or a LMW interpolymer, as defined herein. Advantageously, such polymers are compatible with the inventive composition.

Preferred additional components are non polymeric. Additives include processing aids, acid neutralizers, UV stabilizers, antioxidants, process stabilizers, metal de-activators, additives to improve oxidative or chlorine resistance, pigments or colorants.

Effective additive packages are needed to protect the excellent mechanical properties during the life time of the fabricated parts, where the parts are exposed to UV or chlorine environment. A mixture of hindered amines, such as Cyasorb™ UV 3529, Chemisorb™ 944, 2020, 622, Hostavin ™ N30, and the like, and UV absorbers, such as Cyasorb™ 531, Tinuvin™ 327, 328, 329, Cyasorb™ THT, and the like, can be used to stabilizer the polymer against the degradation by UV light. The preferred UV additive composition is the mixture of Cyasorb™ UV 531 and Cyasorb™ UV-3529. For domestic pipe applications, where chlorine resistance is needed, a synergetic antioxidant system comprising two or more hindered phenols is used. The first class of hindered phenols comprises the hindered phenols that exhibit excellent antioxidant reactivity (oxidation by oxygen or chlorine), such as IRGANOX™ I-1010 , IRGANOX™ I-1076, or /and Hostanox™ O3. The second class of hindered phenol comprises the hindered phenols that have a good water extraction resistance, such as IROGANOX I-1330. In addition metal deactivators, like IROGANOX I-1024 or Naugard XL1, are employed in pipe installations where metal fittings maybe used.

In a preferred embodiment, the total range for UV stabilizers is from 100 to 8000 ppm, with a preferred range from 1000 ppm to 4000 ppm. In another embodiment, the total range of antioxidant/chlorine resistance additives is from 100 to 9000 ppm, with a preferred range from 1000ppm to 6000 ppm. The preferred range for metal deactivators is from 300 to 2000 ppm.

Stabilizers to protect against degradation or consumption of additives during conversion from granular form to pellets, and in the extrusion of the pipe resin include phosphites. These act to prevent degradation of the phenolic type stabilizers so they are not consumed prior to the pipe being put into long term usage. Stabilizers include TNPP, Irgafos 168, Doverphos 9228, PEPQ, and others. A preferred phosphite is

Irgafos 168 or Doverphos 9228. Preferred ranges are from 250 to 2000 ppm levels, more preferred levels are from 750 to 1800 ppm.

In one embodiment, an inventive composition contains one or more additives are selected from hindered amines, hindered phenols, metal deactivators, UV absorbers, phosphites, acid neutralizers, processing aids, and combinations thereof. In another embodiment, the one or more additives are selected from Cyasorb 3529 , Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330 , Irganox MD1024, Irgafos 168, calcium stearate, Dynamar FX 5911, and combinations thereof. In yet another embodiment, the one or more additives are selected from Cyasorb 3529 , Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330 , Irganox MD1024, Doverphos 9228, calcium stearate, Dynamar FX 5911, and combination thereof. In yet another embodiment, the one or more additives are selected from the group consisting of UV N30, Irganox 1330 , Doverphos 9228, Irganox MD1024, HO3, calcium stearate, Dynamar FX 5911, and combinations thereof.

Fabricated Articles

The compositions of the present invention can be used to manufacture a shaped article, or one or more components of a shaped article. Such articles may be single-layer or a multi-layer articles, which are typically obtained by suitable known conversion techniques, applying heat, pressure, or a combination thereof, to obtain the desired article. Suitable conversion techniques include, for example, blow-molding, co-extrusion blow-molding, injection molding, injection stretch blow molding, compression molding, extrusion, pultrusion, calendering and thermoforming. Shaped articles provided by the invention include, for example, pipes, pipe coatings (for example, steel pipe coatings), blow molded articles, injection molded articles, compression molded articles, drip tapes and tubings, geomembranes, films, sheets, fibers, profiles and moldings.

The compositions according to the present invention are particularly suitable for durable applications, especially pipes, without the need for cross-linking. Pipes include monolayer pipes, as well as multilayer pipes, including multilayer composite pipes. Typically, the pipes of the invention are formed from inventive compositions, which

also contain a suitable combination of additives, such as, an additive package designed for pipe applications, and/or one or more fillers.

Monolayer pipes, according to the present invention, consist of one layer made from a composition according to the present invention, and suitable additives typically used, or suitable for, pipe applications. As discussed above, such additives, typically include colorants and materials suitable to protect the bulk polymer from specific adverse environmental effects, for example, oxidation during extrusion, or degradation under service conditions. Suitable additives include process stabilizers, antioxidants, pigments, metal de-activators, additives to improve chlorine resistance, and UV protectors.

Preferred multilayer composite pipes include metal/plastic composite pipes and pipes comprising one or more (e.g., one or two) layers, and where at least one layer comprises a composition according to the present invention. In another embodiment, the multilayered pipe will further comprise a barrier layer and/or an adhesive layer. Such pipes include, for example, three-layer composite pipes, with the general structure PE/"Adhesive or Barrier"/ PE, or five-layer pipes, with the general structure PE/Adhesive/Barrier/Adhesive/PE or Polyolefin/Adhesive/Barrier/Adhesive/PE. In these structures PE stands for polyethylene layer, which can be made from the same or different polyethylene compositions, and preferably a PE-RT comprising composition, including at least one multimodal polyethylene composition, according to the present invention. Suitable polyolefins include, for example, high density polyethylene, polypropylene and polybutylene, homopolymers and interpolymers. Preferred is a multilayer composite pipe wherein at least the inner layer comprises a multimodal polyethylene resin according to the present invention in a non crosslinked form. More preferred is a multilayer composite pipe, wherein two PE layers comprise a multimodal polyethylene resin according to the present invention. In multilayer pipes, for example, in the three-layer and five-layer structures exemplified above, the barrier layer may be an organic polymer capable of providing the desired barrier properties, such as an ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH), or a metal, for example, aluminum or stainless steel. The resins and compositions provided by the present invention are particularly suitable for use in domestic and technical pipe applications required to be

operable at higher temperatures, for example, above 40°C, and in particular in the range from above 40°C to about 90°C.

Such pipe applications include, for example, hot water pipes, for example, for drinking and/or sanitary purposes and underfloor heating pipes. Such pipes may be monolayer or multilayer pipes. Preferred pipes according to the invention meet the performance requirements, as defined in the norms for hot water pipes, for example, in ISO 10508 (2006). The multimodal polyethylene resin according to the present invention enables pipes combining an excellent high temperature performance, as reflected, for example, in an excellent Long Term Hydrostatic Strength at higher temperatures (well above 20°C) with good flexibility. Good flexibility facilitates pipe installation. The pipes can be produced without crosslinking, which allows improved processing economics and subsequent welding. For plastic pipe applications, circumferential (hoop) stress performance, as set forth in ISO 9080 (2003) and ISO 1167 (1996) is an important requirement. The long term behavior or lifetime of plastic pipes can be predicted based on creep rupture data and curves, which establish the allowable hoop stress (circumferential stress), which a pipe can withstand, without failure.

In another embodiment, the rheology modified compositions of the invention, such as the azide-coupled compositions, are particularly useful in fabricating transmission or distribution pipes for water, gases and other liquids or slurries, for PE 2708 (pipe performance, as per ASTM D-3350-05), and especially pipes that equal or exceed a PE 80 performance rating. The rheology modified compositions can be used to increase the service life of the pipe. Such pipes may be formed by extruding the compositions described herein by any convenient method. U.S. Patent 6,204,349; U.S. Patent 6,191,227; U.S. Patent 5,908,679; U.S. Patent 5,683,767; U.S. Patent 5,417,561 and U.S. Patent 5,290,498; disclose various pipes and methods of making the pipes which can be used in embodiments of the invention. As such, the disclosures of all of the preceding patents are fully incorporated herein by reference.

Other useful fabricated articles can be made from the compositions or the rheology modified compositions disclosed herein. For example, molding operations can be used to form useful fabricated articles or parts from the compositions disclosed

herein, including various injection molding processes (e.g., that described in Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" by H. Randall Parker and on pp. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" by Michael W. Green, the disclosures of which are incorporated herein by reference) and blow molding processes (e.g., that described in Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" by Christopher Irwin, the disclosure of which is incorporated herein by reference), profile extrusion (i.e., for pipes), calandering, pultrusion, and the like. Fibers (e.g., staple fibers, melt blown fibers or spunbonded fibers (using, e.g., systems as disclosed in U.S. Patent 4,340,563; U.S. Patent 4,663,220; U.S. Patent 4,668,566; or U.S. Patent 4,322,027, all of which are incorporated herein by reference), and gel spun fibers (e.g., the system disclosed in U.S. Patent 4,413,110, incorporated herein by reference), both woven and nonwoven fabrics (e.g., spunlaced fabrics disclosed in U.S. Patent 3,485,706, incorporated herein by reference) or structures made from such fibers (including, e.g., blends of these fibers with other fibers, e.g., polyethylene terephthalate, PET, or cotton) can also be made from the novel compositions disclosed herein.

A blow molded article of the present invention may be manufactured by blow molding the abovementioned coupled polymer composition through the use of a conventional blow molding machine, preferably an extrusion blow molding machine, employing conventional conditions. For example, in the case of extrusion blow molding, the resin temperature is typically between about 180 °C and 250 °C. The above mentioned coupled polymer composition having a proper temperature is extruded through a die in the form of a molten tube-shaped parison. Next the parison is held within a shaping mold. Subsequently a gas, preferably air, nitrogen or carbon dioxide, of fluorine for improved barrier performance properties, is blown into the mold, so as to shape the parison according to the profile of the mold, yielding a hollow molded article. Examples of blow molded articles include bottles, drums, and automotive articles such as a fuel tank, a seat back, a head rest, a knee bolster, a glove box door, an instrument panel, a bumper facia, a bumper beam, a center console, an intake manifold, a spoiler, a

side molding, a pillar, a door trim, an airbag cover, a HVAC duct, a spare tire cover, a fluid reservoir, a rear window shelf, a resonator, a trunk board or an arm rest.

Adequate parison sag resistance and polymer melt strength is necessary for producing acceptable blow molded articles, especially large blow molded articles such as drums and automotive articles. If the polymer's melt strength is too low, the weight of the parison can cause elongation of the parison, causing problems, such as variable wall thickness and weight in the blow molded article, part blow-out, neck down, and the like. Too high of a melt strength can result in rough parisons, insufficient blowing, excessive cycle times and the like.

Alternatively, a coupling reaction can be carried out in an extruder which also forms the pipe, film, sheet, blow molded article, and the like. In a blow molding machine this is preferably an extrusion blow molding machine. The polymer, a coupling amount of a sulfonyl azide and optionally additional components are introduced into the pipe, film, sheet, or blow molding extruder to form a polymer admixture. The admixture is exposed to a melt process temperature, sufficient to result in the coupling of the polymer forming a molten, coupled polymer composition. The molten, coupled polymer composition is extruded into a molten cylinder, for pipe or film or sheet, or a tube-shaped parison, for the formation of a blow molded article in similar manner as described hereinabove.

Rheology modified polymers are especially useful as blown film for better bubble stability, as measured by low shear viscosity. Polymers rheology modified typically are superior to the corresponding unmodified polymer starting materials for these applications, due to the elevation of viscosity, of preferably at least about 5 percent at low shear rates (< 0.1 rad/s), sufficiently high melt strengths to avoid deformation during thermal processing or to achieve bubble strength during blow molding, and sufficiently low viscosities (measured at a shear of 10 rad/s by DMS) to facilitate molding and extrusion. Advantageous toughness and tensile strength of the starting material is maintained or improved.

The compositions of the invention are well suited for the formation of geomembranes, which are essentially impermeable synthetic sheets used for the containment of liquids, gases and/or solids. Geomembranes are used to convey water,

hold water, cover water, and protect water by containing hazardous materials. Geomembranes are also used an hydraulic barrier in purification processes, and as a gas barrier. In particular, geomembranes are used to contain water for agricultural use, and/or to keep pollutants out of a clean water supply. A geomembrane may be prepared by sealing, via heat or other means, films or sheets formed from polyolefin compositions, along one or more overlapping seams, to create a long, wide sheet with fused overlaps. A geomembrane may also be formed from sheets of polymer that are welded together on the site of end use, such as on a piece a farm land. Films and sheets may contain multiple layers of coextruded polymer compositions. Polyolefins may be coextruded with polar polymers, such as polyamides, ethylene vinyl alcohol and polyesters.

The inventive compositions may also be used as coatings, for example, pipe coatings, and preferably for steel pipe coatings. An inventive composition can be used to coat steel pipes in oil and gas applications, and thus minimize the potential for corrosion of the underground steel pipes. An inventive composition may be tubular extruded around a steel pipe, or extruded as a flat sheet, and then the sheet is helically wrapped around the steel pipe.

DEFINITIONS

Any numerical range recited herein, includes all values from the lower value and the upper value, in increments of one unit, provided that there is a separation of at least two units between any lower value and any higher value. As an example, if it is stated that a compositional, physical or other property, such as, for example, molecular weight, melt index, is from 100 to 1,000, it is intended that all individual values, such as 100, 101, 102, etc., and sub ranges, such as 100 to 144, 155 to 170, 197 to 200, etc., are expressly enumerated in this specification. For ranges containing values which are less than one, or containing fractional numbers greater than one (e.g., 1.1, 1.5, etc.), one unit is considered to be 0.0001, 0.001, 0.01 or 0.1, as appropriate. For ranges containing single digit numbers less than ten (e.g., 1 to 5), one unit is typically considered to be 0.1. These are only examples of what is specifically intended, and all possible combinations of numerical values between the lowest value and the highest

value enumerated, are to be considered to be expressly stated in this application. Numerical ranges have been recited, as discussed herein, in reference to density, melt index, weight percent of component and other properties.

The term "polymer" is used herein to indicate, for example, a homopolymer, a copolymer, or a terpolymer. The term "polymer" as used herein also includes interpolymers, such as those made by the copolymerization of ethylene with C3-C10 alpha olefins or polypropylene with C4-C10 alpha olefins.

The term "interpolymer," as used herein, refers to polymers prepared by the polymerization of at least two different types of monomers. The generic term interpolymer thus includes copolymers, usually employed to refer to polymers prepared from two different types of monomers, and polymers prepared from more than two different types of monomers.

The term "ethylene-based interpolymer," as used herein, refers to an interpolymer that contains at least a majority mole percent polymerized ethylene (based on total amount (moles) of polymerizable monomers), and one or more additional comonomers.

The term "ethylene/α-olefin interpolymer," as used herein, refers to an ethylene-based interpolymer that contains at least a majority mole percent polymerized ethylene (based on total amount (moles) of polymerizable monomers), an α-olefin, and optionally, one or more additional comonomers.

The term "single peak," in reference to an ATREF profile, refers to a peak which does not exhibit two or more distinct maxima. Such a peak may have a leading tail.

The term "unimodal," as used herein, in reference to the overall MWD of comparative examples or in reference to the MWD of a component polymer of the inventive composition, means the MWD in a Gel Permeation Chromatography (GPC) curve does not substantially exhibit multiple component polymers, that is, no humps, shoulders or tails exist or are substantially discernible in the GPC curve. In other words, the DOS (Degree of Separation) is zero, or substantially close to zero.

The term "bimodal," as used herein, means that the MWD in a GPC curve exhibits two component polymers, wherein one component polymer may even exist as a hump, shoulder or tail, relative to the MWD of the other component polymer.

The term "multimodal" as used herein means that the MWD in a GPC curve exhibits more than two component polymers, wherein one component polymer may even exist as a hump, shoulder or tail relative to the MWD of the another component polymer.

The term "distinct," as used in reference to the MWD of the LMW component and the HMW component, means there is no substantial overlapping of the two corresponding molecular weight distributions in the resulting GPC curve. That is, each molecular weight distribution is sufficiently narrow, and their average molecular weights are sufficiently different that the MWD of both components substantially exhibits a baseline on its HMW side as well as on its LMW side. In other words, the DOS is at least 1, preferably at least 2, 4, 5, 7, 9, or 10.

The term "catalyst precursor" as used herein means a mixture comprising titanium and magnesium compounds and a Lewis Base electron donor.

The term "inertly substituted" refers to substitution with atoms or groups which do not undesirably interfere with the desired reaction(s) or desired properties of the resulting coupled polymers.

The term LTD used herein refers to the distribution of the lamella thickness, Lc, of a polymer.

The term "substantially singular peak" is used herein, with reference to LTD curves, to mean that a peak does not substantially exhibit two or more peaks. But a "substantially single peak" may not follow a Gaussian distribution, may be broader than a Gaussian distribution would indicate, or have a flatter peak than a Gaussian distribution. Some substantially singular peaks may have a tail on either side of the peak. In some embodiments, it may be possible to mathematically resolve a "substantially single peak" in an LTD curve into two or more components by various methods. In some embodiments, a "substantially single peak" in an LTD curve follows the equation:

$$\frac{P_H - P_L}{P_i} \times 100\% \leq 10\% \quad (1)$$

where P_i is a point in the LTD curve having a value for the percent weight fraction between that of the highest weight fraction value, P_H, of the LTD trace and the lowest point, P_L, having an Lc value between the Lc value of P_i and the Lc value of P_H. In some instances, this percent difference is less than about 8%, or less than about 7%. In some embodiments a substantially single peak has a difference of about 5% or less, or about 2.5% or less. Of course in some embodiments, there is no point P_L between P_i and P_H so the percent difference is zero.

As used herein, the term "rheology modification" means change in melt viscosity of a polymer as determined by creep measurements and Dynamic Mechanical spectroscopy (DMS).

The term "melt processing" is used to mean any process in which the polymer is softened or melted, such as extrusion, pelletizing, film blowing and casting, thermoforming, compounding in polymer melt form, and the like.

The term "extruder" is used for its broadest meaning to include such devices, as a device which extrudes pellets or pelletizer.

The terms "blend" or "polymer blend," as used herein, mean a mixture of two or more polymers. Such a blend may or may not be miscible. Such a blend may or may not be phase separated. Such a blend may or may not contain one or more domain configurations, as determined from transmission electron microscopy, light scattering, x-ray scattering, and other methods known in the art.

TEST METHODS

Density

Resin density was measured by the Archimedes displacement method, ASTM D 792-03, Method B, in isopropanol. Specimens were measured within 1 hour of molding, after conditioning in the isopropanol bath at 23°C for 8 minutes to achieve thermal equilibrium prior to measurement. The specimens were compression molded according to ASTM D-4703-00, Annex A, with a 5 min initial heating period at about

190°C (± 2°C) and a 15 °C/min cooling rate per Procedure C. The specimen was cooled to 45°C in the press, with continued cooling until "cool to the touch."

Flexural and Secant Modulus Properties

The resin stiffness was characterized by measuring the Flexural Modulus at 5% strain and Secant Modulii at 1% and 2% strain, and a test speed of 0.5 inch/min (13 mm/min) per ASTM D 790-03 Method B. The specimens were compression molded according to ASTM D-4703-00 Annex 1, with a 5 min initial heating period at about 190°C (± 2°C) and a 15°C/min cooling rate per Procedure C. The specimen was cooled to 45°C in the press with continued cooling until "cool to the touch.

Tensile Properties

Tensile strength at yield, elongation at yield, tensile strength at break, and elongation at break were measured according to ASTM D-638-03 with a test speed of two inches per minute. All measurements were performed at 23°C on rigid type IV specimens, which were compression molded per ASTM D 4703-00, Annex A-1, with a 5 minute initial heating period at about 190°C (± 2°C), and a 15°C/min cooling rate per Procedure C. The specimen was cooled to 45°C in the press, with continued cooling until "cool to the touch."

Bench Top Impact Test for Rapid Crack Propagation (RCP) Resistance

Rapid crack propagation was measured in accordance with ASTM F-2231-02a, using a compression molded specimen per ASTM F-1473-01, except that the thickness was 2 mm and the notch depth was 1.5 mm. The temperature at the testing machine was 23°C.

Rapid Crack Propagation: Eight inch SDR 11 pipe, sized in accordance with ASTM D-2513-07, was tested in accordance with ISO 13477-1997 for Tc, critical temperature.

PENT (Pennsylvania Notch Test) for Slow Crack Growth Resistance

The Pennsylvania Notch Test (PENT), a slow crack growth test, was performed, following the procedure described by in ASTM F-1473-01, at 80°C and 2.4 MPa, unless otherwise specified. In the PENT method, a single edge notched test specimen is exposed to a constant load in an oven under a well-controlled temperature. The time to failure can be measured with a timer, and the rate of failure can be measured with a microscope or a dial gauge. The notch depth is generally about 35% of the sample thickness. The width of the notch may vary from about 15 to about 25 mm, and the side grooves can vary from about 0.5 to about 1.0 mm, depending on the width of the specimen.

In the PENT test, a notch is made in the sample by pressing a fresh razor blade into the specimen at a speed of less than 0.25 mm/min. Speeds of less than 0.25 mm/min avoid notch tip damage and still provide a reasonably short notching time. At notching speeds of greater than about 525 μm/min, the failure time is significantly increased. Notching speeds for the side grooves is not particularly important. The apparatus should ensure that the notch and side grooves are coplanar.

During testing, care should be taken to ensure that the specimen grips are appropriately arranged. To that end, the grips should be aligned and centered with respect to the longitudinal axis of the specimen. During gripping the notch should not be activated by bending or twisting the specimen. An alignment jig may be used to aid in properly gripping the specimen, to align the grips, and to avoid bending or twisting the specimen. In addition, the grips should have serrated faces to prevent slippage, and the ends of the grips should be at least 10 mm from the notch.

The testing apparatus may be a direct loading device or a lever loading device. A 5:1 a lever on ratio has been found to be very convenient. The grips may be attached to the loading machine by tabs, which have a universal action such that the applied to load is pure tension. The applied stress is based on the un-notched cross-sectional area. The value of the applied stress depends on the testing temperature. The recommended value is that which produces brittle fracture as fast as possible. Higher stresses produced ductile failure and lower stresses prolong the testing time. Failures exhibiting purely ductile failure mode are not appropriate. For polyethylene samples, the

maximum stress for brittle failure, the applied stress should have the values of 5.6, 4.6, 4.2, and 2.4 MPa at temperatures of 23, 42, 50, 80°C, respectively. In general, the stress for brittle failure by slow crack growth should be less than one half the yield point in that particular testing temperature. The temperature should be controlled within ± 0.5°C. It is not recommended that polyethylene be tested above 80 °C because of significant morphological changes can occur during the test. Generally, depending on the test temperature, a 1°C change in the test temperature will change the time to failure by about 10 to 15%.

Environmental Stress Crack Resistance (ESCR)

The resin environmental stress crack resistance (ESCR) was measured per ASTM-D 1693-01, Method B, with either 10 or 100% Igepal Co-630, or Method C with 100% Igepal. Specimens were molded according to ASTM D 4703-00, Annex A, with a 5 min initial heating period at about 190°C and a 15°C/min cooling rate per Procedure C. The specimen was cooled to 45°C in the press, with continued cooling until "cool to the touch."

In this test, the susceptibility of a resin to mechanical failure by cracking is measured under constant strain conditions, and in the presence of a crack accelerating agent such as, soaps, wetting agents, and the like. Measurements were carried out on notched specimens, in a 10% or 100% by volume Igepal CO-630 (vendor Rhone-Poulec, NJ) aqueous solution, maintained at 50°C, or 100% by volume Igepal Co-630 at 100 °C. Ten specimens were evaluated per measurement. The ESCR value of the resin is reported as F50, the calculated 50% failure time from the probability graph. Where no failures occurred, a F0 value greater than a certain number of hours was recorded.

Impact Strength

The Izod impact strength (ft.lb/in) is determined for notched compression molded plaques at 23°C and -40°C according to ASTM D 256-03, Method A, using a Tinius Olsen Izod Manual Impact device, with a 200 inch-pound capacity pendulum. The Tensile impact (ft lb/in2) measurement is carried out per ASTM D 1822-99, with type SA compression molded plaques, short with holes and 3/8 inch (9.5 mm) wide

tabs, using a Testing Machines Inc. Tensile Impact Model 43-02, with 2 foot pound (0.276 m kg) capacity pendulum.

Both Izod and Tensile compression molded plaques are prepared per ASTM D 4703-00, Annex A, with a 5 min initial heating period at about 190°C (± 2°C), and a 15°C/min cooling rate per Procedure C. The specimen is cooled to about 45°C in the press with continued cooling until "cool to the touch."

Dart impact testing is done according to ASTM D 1709-04, Method A, by the staircase technique with the dart dropped around the circumference of the film sample using film specimens with 0.5 mil (13 μm) and 1.0 mil (25 μm) in thickness. The specimens are taken from a blown film line, after at least 3 min of blowing the film with a clean die lip to avoid scratches. To avoid aging effects, dart impact is measured within one hour after the samples were taken.

Vicat softening point (°C) was measured in accordance with current ASTM D-1525-98.

OIT (Oxidation Induction Time) measurements for steel pipe coating were measured in accordance with current ASTM D-3895-07.

Hardness was measured in accordance with current ASTM D-2240-05.

Charpy Impact was measured in accordance with ISO 179 (2000 version).

Pipe Extrusion Conditions for Pipe Burst Testing Samples

Pipe was extruded on a Davis Standard 2.5 inch (63.5mm) 24/1 L/D extrusion line, equipped with a pipe die for the manufacture of nominally one inch (25.4 mm) IPS (iron pipe size) SDR 9 – 15 pipe. The resin was either pre-compounded yellow in a compounding step or premixed with a yellow masterbatch as a "salt and pepper" mixture, consisting of the same base polymer as in this invention and TiO_2 pigment and lead chromate yellow pigment in a McQuire feeder/blender system, and was air conveyed into a gravimetric feeder.

The yellow masterbatch formulation contains 12.5 weight percent of a yellow pigment (for example, Krolor® KY-787D (Dominion Color Corp.)), 12.5 weight percent of titanium dioxide (for example, TI-PURE® R960-07 (DuPont) or Millenium TIONA® RCL-6 (Millennium Inorganic Chemicals, Inc.)), 0.15 weight percent Irganox

168, and a carrier resin. In certain instances, like for gas pipe, the carrier resin used is the same inventive resin as described herein.

Pipe could also be extruded in natural form or with a carbon black masterbatch. Suitable carbon black master batches include, but are not limited to, carbon black dispersed in one or more high density polyethylene polymers or linear low density polymers, and carbon black dispersed in one or more components of the inventive compositions.

The pipe extruder temperature profile and process conditions are given in the example below. A vacuum sizing method was employed to dimensionally size the pipe. An additional cooling water tank was employed to completely solidify the pipe. Cooling water temperature was approximately 10°C. A variable speed puller, which was run under constant speed conditions for the pipe size tested, was used. The exiting pipe was cut into 18 inch (457.2 mm) lengths for hydrostatic burst testing.

Typical pipe extrusion conditions are as follows:

Barrel Temperature:	370-400°F
Die Temperature:	410°F
Melt Temperature:	405°F
Screw Speed:	70 rpm
Amp Load:	55%
Head Pressure:	2000-2100 psi
Rate:	125-140 lbs/hr

Pipe Burst Testing

Pipe burst performance was measured according to ASTM D 1598-02, ASTM D-1599-99, ASTM D 2837-04, ISO 1167 (1996) and/or ISO 9080 (2003), as noted in the experimental tables. The temperatures and times are specified in the tables of the experimental section.

Melt Flow Rate by Extrusion Plastomer

Melt flow rate measurements were performed according to ASTM D-1238-04, Condition 190°C/2.16 kg and Condition 190°C/21.6 kg, which are known as I2 and I21,

respectively. Melt flow rate is inversely proportional to the molecular weight of the polymer. Thus, the higher the molecular weight, the lower the melt flow rate, although the relationship is not linear. Melt Flow Ratio (MFR) is the ratio of melt flow rate (I21) to melt flow rate (I2), unless otherwise specified.

When polymers are tested with fluoroelastomer processing aide, the melt indexer should be thoroughly cleaned after each use.

Polymer Fines

The amount of polymer fines in a given sample was determined using the following method: 500 grams of polymer were added to a standard sieve set consisting of the following US mesh sizes: 10, 18, 35, 60, 120, 200 (2000 μm, 1000 μm, 500 μm, 250 μm, 125 μm, 75 μm) and pan. A Rotap or Gradex 2000 shaker was used to separate the particles. The materials which pass through the 120 mesh screen and remain on the pan are classified as fines. The geometric mean is used to calculate the particle average particle size (APS).

Bulk Density

Bulk density of the polymer was determined using ASTM D1895-96 (re-approved 2003).

Film Appearance Rating (FAR)

A FAR value is obtained by comparing the extruded film to a set of reference film standards, both at 1.5 mil (38 μm) thickness for the pipe and blow molding resins. The film resin is fabricated to 1 mil thickness (25 μm) and compared to the 1.5 mil (38 μm) film standards. The standards are available from The Dow Chemical Company (Test Method PEG #510 FAR). For all resins except film resins, the following method is used. The resin extruded is pelleted resin which includes the stabilizer(s). A Model CE-150-20, 38 mm (1.5 in) 20:1 L/D, MPM Custom Equipment electrically heated air-cooled extruder with 7 heating zones (3 barrel, 1 gate, 3 die) was used to make the film specimens.

A more detailed extruder description is as follows:

Extruder Manufacturer: MPM Polymer Systems, Inc.

Type: Low Boy [610 mm (24 in) Center Line]

Heating: Electrical 425 °C controllers

Cooling: Only on hopper (water)

Speed: Variable

Screw Manufacturer: MPM Polymer Systems, Inc.

Type: 20:1 standard low density polyethylene screw bored to midway of transition section.

Diameter: 38 mm (1.5 in)

L to D: 20/1

Die Manufacturer: MPM Polymer Systems, Inc.

Diameter: 100 mm (4 in)

Gap: 30 mil (0.762 mm)

Type: Deep Side Fed

BlowerManufacturer: Buffalo Forge

Air flow control damper on suction

Air flow control valving on discharge

Motor: 1.5 hp (1120 W), 2 speeds

Air equalizing chamber between blower and air

Air Ring Manufacturer: MPM Polymer Systems, Inc.

Layout 708

Diameter: 172 mm (6.75 in) I.D.

Type: Adjustable lip

Tower Height: 914 mm (36 in)

Collapsing Frame Length: 343 mm (13.5 in)

The extrusion conditions for the FAR test were as follows:

Screw Neutral

Hopper Water Full Flow

Temperatures (°C)

Zone 1	210
Zone 2	210
Zone 3	210

Gate	225
Adapter	225
Die Zone 1	225
Die Zone 2	225
Screen Pack, stainless steel, mesh	40/40
Output:	
Screw Speed	65 rpm
Blow up Ratio	2/1
Lay flat width	12 in (304.8 mm)
Frost Line Height	103 in (254 mm)
Tower Height	36 in (914.4 mm)
Film Rating Test:	
Nip Roll Speed	254 ft/min (1.29 m/s)
Film Gauge	1.5 mil (0.038 mm)
Range for Film Gauge	1.3-1.7 mil (33 – 43.2 μm)

The screw speed can be adjusted to give proper throughput rates. Frost line is measured from the lower level of the air ring. The nip roll speed is varied until a film thickness of 1.5 mil (38 μm) was obtained. Film thickness is measured using a Federal dial indicator gauge according to ASTM D 374.

After the extruder has reached thermal equilibrium, and uniform film is being produced, a film sample of 3 m length was taken. Ratings are based upon the worst section viewed in each sample. This rating is based on the level of gels observed in the film, a general term for a discrete imperfection in polyethylene film. Gels may be formed from high molecular weight material, either clear or discolored, lint or other foreign contamination, or resin cross contamination. Gels are the most common defect encountered in films, and account for a large portion of the film rating. Other defects are noted, but normally are not included in the film appearance value. If needed, reference is made to a set of high density film standards during this evaluation. The values given are in increments of 10 units ranging from +50 (best) to -50 (worst).

Lamellar Thickness Distribution (LTD)

An LTD curve refers to a plot of the weight percent as a function of the lamellar thickness (Lc). Additional information can be found in U.S. Patent 4,981,760 and U.S. Publication 2004/0034169 A1, which are incorporated by reference herein in their entireties.

The LTD data are obtained and analyzed in the following manner. Samples are cut directly from the fabricated polyethylene products. DSC samples are taken from the pipe wall, film, or plaques used for PENT measurements. Samples can also be taken from the pellets to gain an insight into the effect of pelletizing conditions on LTD. If the fabrication process does not yield a uniform cooling/solidification profile, samples are taken from different parts of the product to reflect these differences. This may be important in extruded pipes, if the pipe was cooled from the outside to the inside by cold water such that the cooling rate therefore decreased from the outside to the inside of the pipe wall. To reflect these differences, at least three samples are taken from the outside, middle and inside layer of the pipe wall. About 10 mg of sample is analyzed by DSC using a heating rate of 10°C/min. To better compare the differences caused by molecular variables, the solidification history of the sample is standardized as follows: the specimen is recrystallized by melting the specimen in the DSC sample holder at 190°C, and then cooled down to 30°C at the rate of 20°C/min to eliminate artifacts in the DSC curve that might otherwise be observed due to previous fabrication processes.

A three step procedure is used. First, the LTD in products, such as pipes or film, is determined by scanning the sample from 30°C to 190°C, at the heating rate of 10°C/min. The characteristic of the resultant LTD is associated with both the material variables and the processing condition. The sample is maintained at 190°C, for one minute, to completely relax the molecular chains. Second, the sample is cooled at the cooling rate of 20°C/min, from 190°C to 30°C, to allow the sample to re-crystallize under controlled conditions. The temperature is maintained at 30°C for one minute. Third, the sample is heated at a rate of 10°C/min to determine LTD in the re-cystallized sample. This LTD is used to investigate the effect of material variables by eliminating the fabrication factors. First, the DSC melting peak is integrated. The melting temperature and the corresponding integrated partial area of the melting peak are

recorded. The melting temperature is then used to calculate the lamella thickness, l, of polyethylene crystal according to the well-known Thomson-Gibbs equation from the melting point, Tm.

$$T_m = T_m^{\circ}(1 - \frac{2\sigma_e}{\ell \bullet \Delta h_m}) \qquad (1),$$

where T_m^o is the equilibrium melting point of an infinite crystal, σ_e is the surface free energy of the basal plane, and Δh_m is the enthalpy of fusion per unit volume. In Die Makromolekulare Chemie, 1968, 113, 1-22, Illers and Hendus experimentally determined the constants in equation (1). The lamella thickness, Lc (nm), then can be calculated from the melting point, Tm (K).

$$L_c = \frac{0.62 - 414.2}{414.2 - T_m} \qquad (2).$$

For a given melting temperature from the DSC melting peak, the corresponding lamella thickness is obtained from equation (2). Lamellar thickness distributions are also discussed in Polymer vol. 38, issue 23 (1997) by Zhou, Hongi, and Wilkes, the disclosure of which is hereby incorporated by reference. The integrated partial area of the melting peak is used to calculate the differentiated weight percent of the crystal for a given lamella thickness. The partial area, ΔH_i, of a DSC melting peak is assumed to be proportional to the weight percent of the lamella crystal within this partial area. The differentiated weight percent, wt %, of the lamellae at the thickness $L_{c,i}$ is therefore determined by equation (3).

$$wt\%(L_{c,i}) = \frac{d(\Delta H_i)/\Delta H_{total}}{d(L_c)} \qquad (3)$$

The plot of the weight percent from the integrated partial area as a function of the lamella thickness gives the LTD curve. In addition, the total heat fusion of the melting peak can be used to determine the crystallinity. The detailed data analysis process is discussed in the following. Analysis of the LTD curve obtained from the procedure described above can be analogized to the analysis of (MWD) or polydispersity index (PDI) based on the weight (Mw) and number (Mn) average

molecular weight, the thickness average, Lt, and number average, Ln, lamella thickness are therefore defined by equation (4) and (5).

$$L_t = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i}^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} \Delta H_i / \Delta H \qquad (4)$$

$$L_c = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} (\frac{\Delta H_i}{\Delta H}) / L_{c,i}} \qquad (5)$$

Similar to the polydispersity index (PDI = MWD = Mw/Mn) which gives information regarding the molecular weight distribution, the lamella dispersity index, LDI, is hence given by equation

$$LDI = \frac{L_t}{L_n} \qquad (6).$$

Thus, the LDI is a quantitative characteristic of the breadth of the LTD curve.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermal measurements, Tm and Tc, are generated via a TA Instruments Model Q1000 DSC equipped with an RCS (refrigerated cooling system) cooling accessory and an auto sampler. A nitrogen purge gas flow of 50 ml/min is used throughout. The sample is pressed into a thin film using a press at 175°C and 1500 psi (10.3 MPa) maximum pressure for about 15 seconds, then air-cooled to room temperature at atmospheric pressure. About 3 to 10 mg of material is then cut into a 6 mm diameter disk using a paper hole punch, weighed to the nearest 0.001 mg, placed in a light aluminum pan (ca 50 mg) and then crimped shut.

The thermal behavior of the sample is investigated with the following temperature profile. The sample is rapidly heated to 180°C, and held isothermal for three minutes, in order to remove any previous thermal history. The sample is then cooled to -40°C, at 10°C/min cooling rate, and is held at -40°C for three minutes. The

sample is then heated to 150°C, at 10°C/min heating rate. The cooling and second heating curves are recorded.

Gel Permeation Chromatography (GPC)

The following procedure was used to determine the molecular architecture of various polymer compositions. The chromatographic system consisted of a Waters (Millford, MA) 150°C high temperature gel permeation chromatograph, equipped with a Precision Detectors (Amherst, MA) 2-angle laser light scattering detector Model 2040. The 15° angle of the light scattering detector was used for calculation purposes. Data collection was performed using Viscotek TriSEC software version 3 and a 4-channel Viscotek Data Manager DM400. The system was equipped with an on-line solvent degas device from Polymer Laboratories.

The carousel compartment was operated at 140°C, and the column compartment was operated at 150°C. The columns used were four Shodex HT 806M 300 mm, 13 μm columns and one Shodex HT803M 150 mm, 12 μm column. The solvent used was 1,2,4-trichlorobenzene. The samples were prepared at a concentration of 0.1 grams of polymer in 50 milliliters of solvent. The chromatographic solvent and the sample preparation solvent contained 200 μg/g of butylated hydroxytoluene (BHT). Both solvent sources were nitrogen sparged. Polyethylene samples were stirred gently at 160°C for 4 hours. The injection volume used was 200 microliters and the flow rate was 0.67 milliliters/min.

Calibration of the GPC column set was performed with 21 narrow molecular weight distribution polystyrene standards with molecular weights ranging from 580 to 8,400,000 g/mol which were arranged in six "cocktail" mixtures with at least a decade of separation between individual molecular weights. The standards were purchased from Polymer Laboratories (Shropshire, UK). The polystyrene standards were prepared at 0.025 grams in 50 milliliters of solvent for molecular weights equal to, or greater than, 1,000,000 g/mol, and 0.05 grams in 50 milliliters of solvent for molecular weights less than 1,000,000 g/mol. The polystyrene standards were dissolved at 80°C with gentle agitation for 30 minutes. The narrow standards mixtures were run first, and in order of decreasing highest molecular weight component to minimize degradation. The

polystyrene standard peak molecular weights were converted to polyethylene molecular weights using equation 8 (as described in Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{polyethylene} = A \times (M_{polystyrene})^{B} \qquad (8),$$

where M is the molecular weight, A has a value of 0.41 and B is equal to 1.0.

The Systematic Approach for the determination of multi-detector offsets was done in a manner consistent with that published by Balke, Mourey, et al. (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992) and Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992)), optimizing dual detector log results from Dow broad polystyrene 1683 to the narrow standard column calibration results from the narrow standards calibration curve using in-house software.

The molecular weight data for off-set determination was obtained in a manner consistent with that published by Zimm (Zimm, B.H., J.Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) and Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). The overall injected concentration used for the determination of the molecular weight was obtained from the sample refractive index area and the refractive index detector calibration from a linear polyethylene homopolymer of 115,000 g/mol molecular weight, which was measured in reference to NIST polyethylene homopolymer standard 1475. The chromatographic concentrations were assumed low enough to eliminate addressing 2nd Virial coefficient effects (concentration effects on molecular weight).

Molecular weight calculations were performed using in-house software. The calculation of the number-average molecular weight, weight-average molecular weight, and z-average molecular weight were made according to the following equations assuming that the refractometer signal is directly proportional to weight fraction. The baseline-subtracted refractometer signal can be directly substituted for weight fraction in the equations below. Note that the molecular weight can be from the conventional calibration curve or the absolute molecular weight from the light scattering to refractometer ratio. An improved estimation of z-average molecular weight, the baseline-subtracted light scattering signal can be substituted for the product of weight average molecular weight and weight fraction in equation (9) below:

$$\text{a)}\quad \overline{Mn} = \frac{\sum_i^i Wf_i}{\sum_i^i \left(Wf_i / M_i\right)} \qquad \text{b)}\quad \overline{Mw} = \frac{\sum_i^i (Wf_i * M_i)}{\sum_i^i Wf_i} \qquad \text{c)}\quad \overline{Mz} = \frac{\sum_i^i \left(Wf_i * M_i^{\,2}\right)}{\sum_i^i (Wf_i * M_i)} \qquad (9).$$

The term "bimodal," as used herein, means that the MWD in a GPC curve exhibits two component polymers, wherein one component polymer may even exist as a hump, shoulder or tail relative to the MWD of the other component polymer. A bimodal MWD can be deconvoluted into two components: LMW component and HMW component. After deconvolution, the peak width at half maxima (WAHM) and the average molecular weight (Mw) of each component can be obtained. Then the degree of separation (DOS) between the two components can be calculated by equation 10:

$$DOS = \frac{\log(M_w^{\,H}) - \log(M_w^{\,L})}{WAHM^{\,H} + WAHM^{\,L}} \qquad (10),$$

wherein $M_w^{\,H}$ and $M_w^{\,L}$ are the respective weight average molecular weight of the HMW component and the LMW component; and $WAHM^{\,H}$ and $WAHM^{\,L}$ are the respective peak width at the half maxima of the deconvoluted molecular weight distribution curve for the HMW component and the LMW component.

The DOS for the new composition is about 0.01 or higher. In some embodiments, DOS is higher than about 0.05, 0.1, 0.5, or 0.8. Preferably, DOS for the bimodal components is at least about 1 or higher. For example, DOS is at least about 1.2, 1.5, 1.7, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, or 5.0. In some embodiments, DOS is between about 5.0 to about 100, between about 100 to 500, or between about 500 to 1,000. It should be noted that DOS can be any number in the above range. In other embodiments, DOS exceeds 1,000.

Swell

The resin swell is measured by the Dow Lab Swell method, which consists of measuring the time required by an extruded polymer strand to travel a pre-determined distance of 230 mm. The Göttfert Rheograph 2003 with, 12 mm barrel, and equipped

with a 10 L/D capillary die, is used for the measurement. The measurement is carried out at 190°C, at two fixed shear rates, 300 s^{-1} and 1,000 s^{-1}, respectively. The more the resin swells, the slower the free strand end travels and, the longer it takes to cover 230 mm. The swell is reported as t300 and t1000 (s) values.

Rheology

The sample is compression molded into a disk for rheology measurement. The disks are prepared by pressing the samples into 0.071" (1.8 mm) thick plaques, and are subsequently cut into 1 in (25.4 mm) disks. The compression molding procedure is as follows: 365 °F (185 °C) for 5 min at 100 psi (689 kPa); 365 °F (185°C) for three minutes, at 1500 psi (10.3 MPa); cooling at 27 °F (15°C)/min to ambient temperature (about 23°C).

The resin rheology is measured on the ARES I (Advanced Rheometric Expansion System) Rheometer. The ARES is a strain controlled rheometer. A rotary actuator (servomotor) applies shear deformation in the form of strain to a sample. In response, the sample generates torque, which is measured by the transducer. Strain and torque are used to calculate dynamic mechanical properties such as modulus and viscosity. The viscoelastic properties of the sample are measured in the melt, using a parallel plate set up, at constant strain (5%) and temperature (190°C), and as a function of varying frequency (0.01 to 100 or 500 s^{-1}). The storage modulus (G'), loss modulus (G"), tan delta, and complex viscosity (eta*) of the resin are determined using Rheometrics Orchestrator software (v. 6.5.8).

Low shear rheological characterization is performed on a Rheometrics SR5000 in stress controlled mode, using a 25mm parallel plates fixture. This type of geometry is preferred to cone and plate because it requires only minimal squeezing flow during sample loading, thus reducing residual stresses.

Creep measurements are carried out at 170°C and 190°C. After zeroing the gap between the parallel plates, the temperature is increased to 220°C for sample loading (about 5 min), in order to accelerate the relaxation of normal stresses, and then decreased to the measuring temperature. Creep test is performed under a stress of 20 Pa, which is the best compromise to have a good signal to noise (S/N) ratio, while

remaining in the linear (low deformation) regime. The deformation is recorded with time up to 30,000 s, or until the viscosity leveled off, indicating that the steady state was reached. The steady-state viscosity is determined using the automatic feature of the Rheometrics Orchestrator software (v. 6.5.8). Several repeats are run, until the standard deviation on the steady-state viscosity decreased below 4%.

A Dynamic Mechanical Spectroscopy (DMS), also called frequency sweep, test in stress-controlled mode is performed before and after the first creep run to check for degradation. The angular frequency is varied from 0.1 to 100 rad/s with a stress amplitude of 1000 Pa, which corresponds to strain amplitudes between 0.1% (at 100 rad/s) and 10% (at 0.1 rad/s). It is concluded that stability is good. On the subsequent runs, the DMS test is run only after the creep test to avoid introducing perturbations due to shear history.

The steady-state data point from creep is combined with the viscosity curve from DMS to extend the accessible range of shear rates down to 10-6 1/s, and fitted with the 4-parameter Carreau-Yasuda model:

$$\eta = c_1(1+(c_2x)^{c_3})^{(c_4-1)/c_3} \qquad (11).$$

Antioxidant Content by High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

Antioxidants, such as Irgafos 168 and Irganox 1010, are commonly used to protect the polymer from thermal and or oxidative degradation. Irganox 1010 is tetrakis (methylene (3,5 di tert-butyl-4hydroxyhydrocinnamate) available from Ciba Geigy Inc. Irgafos 168 is tris-(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite available from Aldrich Chemical Company.

Sample Preparation: Polyolefin pellets are powdered using a Retsch Model ZM100 Grinder fitted with a 1.0 mm sieve. The 1.0 mm sieve produced particles with an average size of 0.5 mm. The pellets and grinder are chilled with liquid nitrogen prior to grinding. About 2 grams of polymer is placed in a polystyrene cup, and about 50 mL of liquid nitrogen is added to cool the polymer. About 50 mL of liquid nitrogen is poured into the funnel of the grinder to cool the mechanical parts, followed by pouring the liquid and the pellets from the polystyrene cup into the grinder.

Extraction: Five grams of the powder is extracted with 40 mls of carbon disulfide (C2S) by shaking with an automated shaker for 72 hours. Five mls of the extract are taken from the clear, transparent lower layer of the CS2 extract, and dried under a gently flowing dry nitrogen stream. The resulting residue is dissolved in 5 ml of isopropanol, with gentle heating on a steam bath, cooled and filtered using a 0.2 m syringe filter into a HPLC sample vial, and analyzed by HPLC according to the following procedure.

The HPLC instrument is a HP 1090 available from Hewlett-Packard, Inc., with a Thermo Hypersil column from Keystone Scientific. The column packing is Waters Spherisorb ODS 2. Column size is 150 x 4.6 mm, pore size 80 ångströms, and particle size 3 μm. The initial solvent is a mixture consisting of 30% water and 70% acetonitrile. At 10 minutes, 100% acetonitrile is introduced, then at 15 minutes a mixture consisting of 80% acetonitrile and 20% isopropanol is introduced. Total run time is 20 minutes, at a flow rate of 1 ml per minute. The 276 nm wavelength is monitored.

Calibration for each additive is performed by making up a known concentration of the additive in isopropanol (about 0.03g per 100 ml). For oxidized Irgafos 168 the calibration is performed by oxidizing a standard isopropanol solution of Irgafos 168 with excess hydrogen peroxide for 1 hour.

Brittleness Temperature

Brittleness temperature is measured according to ASTM D-746-98, Procedure A, using a Tinius Olsen Brittle Point Tester, with specimen Type 1, for fixture type A, tightened with torque per Note 8. Heat transfer medium is methanol or isopropanol.

Thermal Stability

Thermal Stability is measured according to ASTM D-3350-02, section 10.1.9, by a DSC technique. Thermal Stability is also called Oxidation Induction Time, with the time to failure measured at 210°C. Test specimens taken from pipe or fittings, made from the virgin material, are measured using differential scanning calorimeter (DSC). The directions of the instrument (DSC) manufacturer regarding calibration and

operation is followed, except when in conflict with other parts of section 10.1.9. The polyethylene-based resin contains sufficient antioxidant, so that the minimum induction temperature is 220°C, when tested in accordance with section 10.1.9.

Minimum Required Strength (MRS) Rating

Minimum required strength (MRS) Rating is determined in accordance with ISO 9080, using a 1 inch pipe specimen with standard dimension ratio (SDR = diameter / minimum wall thickness) = 11. The pipe specimen is sealed with known internal pressure, and immersed in a water bath at the specified temperature.

The g' Average

The g´ is expressed as the ratio of intrinsic viscosity of the instant high-density polyethylene composition to the intrinsic viscosity of a linear polymer reference. The g´ average was determined according to the following procedure.

The chromatographic system consisted of a Waters (Millford, MA) 150°C high temperature chromatograph, equipped with a Precision Detectors (Amherst, MA) 2-angle laser light scattering detector Model 2040, an IR4 infra-red detector from Polymer Char (Valencia, Spain), and a Viscotek (Houston, TX) 150R 4-capillary viscometer. The 15-degree angle of the light scattering detector was used for calculation purposes. Data collection was performed using Viscotek TriSEC software, version 3, and a 4-channel Viscotek Data Manager DM400. The system was equipped with an on-line solvent degas device from Polymer Laboratories. The carousel compartment was operated at 140°C, and the column compartment was operated at 150°C. The columns used were 4, 20-micron mixed-bed light scattering "Mixed A-LS" columns from Polymer Laboratories. The solvent used was 1,2,4-trichlorobenzene. The samples were prepared at a concentration of 0.1 grams of polymer in 50 milliliters of solvent. The chromatographic solvent and the sample preparation solvent contained 200 ppm of butylated hydroxytoluene (BHT). Both solvent sources were nitrogen sparged. Polyethylene samples were stirred gently at 160 degrees Celsius for 4 hours. The injection volume used was 200 microliters, and the flow rate was 1 milliliters/minute.

Calibration of the GPC column set was performed with 21 narrow molecular weight distribution polystyrene standards, with molecular weights ranging from 580 to 8,400,000, and were arranged in 6 "cocktail" mixtures with at least a decade of separation between individual molecular weights. The standards were purchased from Polymer Laboratories (Shropshire, UK). The polystyrene standards were prepared at 0.025 grams in 50 milliliters of solvent for molecular weights equal to, or greater than, 1,000,000, and 0.05 grams in 50 milliliters of solvent for molecular weights less than 1,000,000. The polystyrene standards were dissolved at 80°C, with gentle agitation for 30 minutes. The narrow standards mixtures were run first, and in order of decreasing highest molecular weight component to minimize degradation. The polystyrene standard peak molecular weights were converted to polyethylene molecular weights using the following equation (as described in Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$M_{polyethylene} = A \times (M_{polystyrene})^{B}$$

Where M is the molecular weight, A has a value of 0.43 and B is equal to 1.0.

The Systematic Approach for the determination of multi-detector offsets was done in a manner consistent with that published by Balke, Mourey, et. al. (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992)), optimizing triple detector log (MW and IV) results from Dow Broad Polystyrene 1683 to the narrow standard column calibration results from the narrow standards calibration curve using a software. The molecular weight data for off-set determination was obtained in a manner consistent with that published by Zimm (Zimm, B.H., J.Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) and Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). The overall injected concentration used for the determination of the molecular weight was obtained from the sample refractive index area and the refractive index detector calibration from a linear polyethylene homopolymer of 115,000 molecular weight. The chromatographic concentrations were assumed low enough to eliminate addressing 2nd Virial coefficient effects (concentration effects on molecular weight).

The g´ average was calculated for the samples as follow:

1. Calibrated the light scattering, viscosity, and concentration detectors with NBS 1475 homopolymer polyethylene (or equivalent reference);

2. Corrected the light scattering and viscometer detector offsets relative to the concentration detector as described in the calibration section;

3. Subtracted baselines from the light scattering, viscometer, and concentration chromatograms and set integration windows making certain to integrate all of the low molecular weight retention volume range in the light scattering chromatogram that were observable from the refractometer chromatogram;

4. Established a linear homopolymer polyethylene Mark-Houwink reference line by injecting a standard with a polydispersity of at least 3.0, calculated the data file (from above calibration method), and recorded the intrinsic viscosity and molecular weight from the mass constant corrected data for each chromatographic slice;

5. Injected the HDPE sample of interest and calculated the data file (from above calibration method), and recorded the intrinsic viscosity and molecular weight from the mass constant corrected data for each chromatographic slice;

6. Shifted the homopolymer linear reference intrinsic viscosity by the following factor: IV = IV + 1/ (1+2*SCB/1,000C*branch point length) where IV is the intrinsic viscosity of the HDPE sample of interest, SCB/1,000C was determined from C13 NMR, and the branch point length is 2 for butene, 4 for hexene, or 6 for octene);

7. Calculated g´ average according to the following equation.

$$g' = \frac{\sum_{j=WhereM>40,000}^{HighestM} \left[c_j \times \left(\frac{IV_j}{IV_{L_j}} \right)_M \right] + \sum_{j=LowestM}^{WhereM>40,000} c_j}{\sum_{j=LowestM}^{HighestM} c_j}$$

In the above equation, c is the concentration of the slice, IV is the intrinsic viscosity of the HDPE, and IV_L is the intrinsic viscosity of the linear homopolymer polyethylene reference (corrected for SCB of the HDPE sample of interest) at the same molecular weight (M). The IV ratio was assumed to be one, at molecular weights less than 40,000 to account for natural scatter in the light scattering data.

The polyethylene composition may have a g´ average of equal, or greater than, 1, as measured by Triple Detector GPC, as described above. As discussed above, the g´ is expressed as the ratio of intrinsic viscosity of the instant high-density polyethylene composition to the intrinsic viscosity of a linear polymer reference. If the g´ is equal, or greater than, 1, then the sample being analyzed is considered linear, and if g´ is less than 1, it is, then, by definition a branched polymer as compared to a linear polymer. However, current testing methods may be subject to errors in their precision and accuracy; thus, proper steps must be taken to account for such precision errors. Therefore, small deviations, for example values of less than, or equal to, 0.020, from unity, i.e. 0.980 would still be defined as linear polymers.

EXAMPLES OF THE INVENTION

The following examples are to illustrate this invention and to not limit it. Ratios, parts, and percentages are by weight, unless otherwise stated.

The following samples were compared:

Inventive Samples: I922; I515; I516; I513; I514; I517; and D 2-4.

Comparative Samples: C918; C919; C920; C921; C923; C924; C636; C024; C025; C453; C454; C586; C587; C588; C589; C590; C591; C592; C510; C512; and Samples A-D.

Competitive Samples: COM049; COM769; XD-66.

Catalyst Preparation

Preparation of Catalyst Precursor

For the inventive and comparative examples, a titanium trichloride catalyst precursor was prepared in an approximately 7,500 liter glass lined vessel, equipped with pressure and temperature control, and a turbine agitator. A nitrogen atmosphere (< 5 ppm H_2O) was maintained at all times. Tetrahydrofuran (10,500 lbs, 4,800 kg, < 400 ppm H_2O) was added to the vessel. The tetrahydrofuran was recovered from a closed cycle dryer, and contained approximately 0.1 percent Mg and 0.3 percent Ti. An "11 percent THF solution" of triethylaluminum was added to scavenge residual water. The

reactor contents were heated to 40°C, and 13.7 lbs (6 kg) of granular magnesium metal (particle size 0.1-4 mm) was added, followed by 214.5 lbs (97.3 kg) of titanium tetrachloride added over a period of one-half hour.

The mixture was continuously agitated. The exotherm resulting from the addition of titanium tetrachloride caused the temperature of the mixture to rise to approximately 44°C. The temperature was then raised to 70°C, and held at that temperature for approximately four hours, then cooled to 50°C. At the end of this time, 522 pounds (238 kg) of magnesium dichloride were added, and heating initiated to raise the temperature to 70°C. The mixture was held at this temperature for another five hours, then cooled to 35°C, and filtered through a 100 mesh (150 μm) filter to remove solids.

Fumed silica (CAB-O-SIL™ TS-610, manufactured by the Cabot Corporation) (811 lbs, 368 kg) was added to the above precursor solution over a period of one hour. The mixture was stirred by means of a turbine agitator during this time, and for 4 hours thereafter, to thoroughly disperse the silica. The temperature of the mixture was held at 40°C throughout this period, and a dry nitrogen atmosphere was maintained at all times. The resulting slurry was spray dried using an 8-foot diameter closed cycle spray dryer, equipped with a rotary atomizer. The rotary atomizer was adjusted to give catalyst particles with a D50 on the order of 20-30 μm. The scrubber section of the spray dryer was maintained at approximately +5 to -5 °C.

Nitrogen gas was introduced into the spray dryer at an inlet temperature of 140 to 165°C, and was circulated at a rate of approximately 1000-1800 kg/hour. The catalyst slurry was fed to the spray dryer at a temperature of about 35°C, and a rate of 65-150 kg/hour, or sufficient to yield an outlet gas temperature in the range of 100-125°C. The atomization pressure was maintained at slightly above atmospheric. The resulting catalyst particles were mixed with mineral oil (Kaydol™ 350, available from Witco Corporation), under a nitrogen atmosphere in a 400 liter glass lined vessel, equipped with a turbine agitator, to form a slurry containing approximately 28 percent of the catalyst precursor.

Catalyst Precursor Partial Pre-activation

In some of the polymerizations (noted 0017 reduction), the catalyst precursor was partially pre-activated. The mineral oil slurry of precursor was partially activated by contact at room temperature with a 30 percent mineral oil solution of diethylaluminum chloride (DEAC), a 50 percent mineral oil solution of tri-n-hexyl aluminum (TNHA), or a sequential mixture of both activators. The catalyst precursor slurry was added to a mixing vessel at room temperature in an amount less than a stoichiometric amount, based on Lewis base present in the precursor. An appropriate amount of activator was added while stirring. If both activators were used, the DEAC solution was added first, and the slurry was stirred for one hour, followed by addition of the TNHA solution, followed by stirring for another two hours. If only DEAC or TNHA activator was used, addition was followed by stirring for at least one hour prior to use. Following partial activation, the slurry containing the partially activated precursor was retained at room temperature prior to use.

Representative Polymerization

For the inventive and comparative examples, ethylene was copolymerized with 1-hexene in two fluidized bed reactors. Each polymerization was continuously conducted after equilibrium was reached, under the respective conditions, as set forth in the respective tables of Tables 2A-6I, as shown below. Polymerization was initiated in the first reactor by continuously feeding the catalyst (Ziegler/Natta catalyst) and cocatalyst (trialkyl aluminum) into a fluidized bed of polyethylene granules, together with ethylene, 1-hexene and hydrogen. The resulting copolymer, mixed with active catalyst, was withdrawn from the first reactor and transferred to the second reactor, using second reactor gas as a transfer medium. The second reactor also contained a fluidized bed of polyethylene granules. Ethylene, 1-hexene, and hydrogen were introduced into the second reactor, where the gases come into contact with the polymer and catalyst from the first reactor. Inert gases, nitrogen and isopentane, make up the remaining pressure in both the first and second reactors. In the second reactor, the cocatalyst was again introduced. The final product blend was continuously removed. As known in the art, 1 kPa is 0.145 psi, 1 kg is 2.205 lb and 1 in is 25.4 mm.

Summary of Results

The inventive examples have improved 60°C burst performance that meets the ASTM D-2513-05 requirements of the 1000 psi hydrostatic design basis burst performance category, when tested at 60°C. This means that the extrapolated 100,000 hour intercept of the ductile failure data developed, falls within the 1000 psi hydrostatic design basis (HDB) category according to ASTM D-2837-04, when tested at 60°C. This category ranges from 960 psi at the lower level to 1200 psi at the upper level. The long-term hydrostatic strength is determined to the nearest 10 psi. Rounding procedures in practice E 29 should be followed (see note 1 in ASTM D2837). So long-term hydrostatic strength values having 955 psi to 1195 psi at 100,000 hours qualifies for the 1000 psi HDB rating.

The comparative samples all fall short of this requirement. The ductile failure curve has a distribution of 12-18 points or more, as specified in ASTM D-2837-04, depending on the length of testing. All samples were tested to at least 6,000 hours, and some samples were tested out to 15,000+ hours or more. These samples also needed to have excellent impact performance, as a measure of rapid crack propagation, and excellent slow crack growth performance. The inventive examples had among the best impact properties of all samples tested. When the proper component blend features, as measured by ATREF, show a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and has a coefficient of viscosity average molecular weight (CMv) less than -0.0032 in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of elution temperatures from 70°C to 90°C (Here Mv is the viscosity average molecular weight), the samples pass the 60°C burst performance criteria.

Pipes prepared from the inventive compositions have passed the primary 60°C burst validation test protocol as per Plastics Pipe Institute (PPI) TR#3 (2003), section F.4.1.2, having maintained burst performance at 90°C and 690 psi hoop stress, for over 3800 hours, without failure. Pipes prepared from the inventive compositions could also be tested according to the PPI TR#3, section F.4.3, validation method to meet the validation test requirement as well.

TABLE 2A. INVENTIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Type	0017 reduction	0017 reduction	0017 reduction	0017 reduction	0017 reduction	Precursor
REACTION CONDITIONS (First Reactor)						
Temp. °C	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
C2 Part. Pressure, psi	32.2	30.9	31.3	28.2	27.6	35.6
H2/C2 Molar Ratio	0.034	0.034	0.034	0.034	0.035	0.034
C6/C2 Molar Ratio	0.070	0.070	0.062	0.080	0.081	0.087
Ethylene lb/hr	22.1	20.4	20.5	21.1	19.6	27.3
Hexene lb/hr	1.0	0.9	0.8	1.1	1.1	1.3
Hydrogen mlb/hr	6.3	5.8	6.0	5.6	5.1	6.4
Nitrogen lb/hr	6.1	6.2	6.1	6.0	5.8	4.5
Ethylene Mol%	10.3	9.9	10.0	9.0	8.8	11.4
Hexene Mol%	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	1.0
Hydrogen Mol%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
Isopentane Mol%	7.8	6.5	6.7	8.0	6.7	8.0
Nitrogen Mol%	80.3	82.9	82.6	81.9	83.9	78.9
Cat cc/hr	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	14.4
E.B. Production Rate, lb/hr	25.1	24.0	23.9	24.0	24.1	34.8
Bed Weight, lbs	68.8	69.6	69.6	70.4	70.4	68.5
FBD(lb/ft3)	21.5	22.4	22.6	22.7	23.2	11.8
Bed Volume, ft3	9.64	10.64	10.64	10.64	10.64	11.64
Residence Time, hr	2.7	2.9	2.9	2.9	2.9	2.0
STY, lb/hr/ft3	2.6	2.3	2.3	2.3	2.3	3.0
SGV (ft/sec)	2.6	3.6	4.6	5.6	6.6	11.6

TABLE 2B. INVENTIVE SAMPLES continued

SAMPLE NO.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
RESIN PROPERTIES (First Reactor)						
Flow Index, dg/min I21	0.59	0.56	0.50	0.62	0.57	0.55
Melt Index, dg/min I2	-	-	-	-	-	-
Density, g/cm3	0.9250	0.9246	0.9257	0.9235	0.9232	0.9231
MFR	-	-	-	-	-	-
Titanium, ppmw	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	1.8
Aluminum ppmw	87.5	93.2	97.7	93.9	94.9	70.1
Al/Ti	83.7	81.3	81.3	87.9	84.8	70.9
Bulk Density, lb/ft3	17.7	17.5	17.4	17.0	17.1	15.5
APS, inches	0.032	0.030	0.029	0.031	0.028	0.038
Fines, Wt% LT 120 Mesh	1.5	1.3	1.5	1.6	2.8	0.7
GPC Analysis						
Conventional						
Mn	73300.0	70700.0	71100.0	66200.0	65500.0	
Mw	323000.0	320000.0	315000.0	306000.0	270000.0	
Mw/Mn	4.41	4.53	4.43	4.62	4.12	
Mz	911000.0	930000.0	849000.0	842000.0	711000.0	
Absolute						
Mn	83100.0	81300.0	84400.0	76400.0	75800.0	
Mw	367000.0	361000.0	360000.0	350000.0	310000.0	
Mz	1031000.0	1008000.0	1000000.0	1000000.0	854000.0	
Mz/Mw	2.81	2.79	2.78	2.86	2.75	
g'	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	

TABLE 2C. INVENTIVE SAMPLES continued

SAMPLE NO.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
REACTION CONDITIONS (Second Reactor)						
Temp. °C	95.0	95.0	95.0	94.9	95.0	94.9
Pressure, psig	397.1	397.1	397.0	396.8	397.1	342.1
C2 Part. Pressure, psi	95.2	94.0	92.7	101.8	85.5	108.8
H2/C2 Molar Ratio	0.4	0.7	0.5	0.3	0.9	0.5
C6/C2 Molar Ratio	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Ethylene lb/hr	31.1	26.4	27.0	37.8	14.4	36.6
Hexene lb/hr	0.9	0.9	0.8	0.8	0.5	1.1
Isopentane lb/hr	0.3	0.0	0.0	0.0	0.7	1.0
Nitrogen lb/hr	20.5	15.4	17.4	21.6	14.3	14.5
Ethylene Mol%	23.1	22.8	22.5	24.7	20.7	30.5
Hexene Mol%	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	1.0
Hydrogen Mol%	9.0	15.6	10.9	7.4	18.0	15.3
Isopentane Mol%	1.0	0.8	0.8	1.0	1.0	0.3
Nitrogen Mol%	63.9	59.1	63.7	64.1	58.8	52.2
E.B. Production Rate, lb/hr	17.9	14.7	17.2	21.3	13.6	24.4
Bed Weight, lbs	107.4	107.9	107.3	107.6	107.1	100.1
Fluidized Bed Density (lb/ft3)	13.4	13.5	13.5	12.8	13.4	13.4
Bed Volume, ft3	11.0	12.0	12.0	12.0	12.0	13.0
Residence Time, hr	2.50	2.79	2.61	2.38	2.84	1.69
Space Time Yield, lb/hr/ft3	3.9	3.2	3.4	3.8	3.1	4.6
Superficial gas velocity (ft/sec)	1.7	1.6	1.7	1.7	1.6	1.7

TABLE 2D. INVENTIVE SAMPLES continued

SAMPLE NO.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
RESIN PROPERTIES (Blend)						
Flow Index, dg/min I21 (G)	8.1	9.0	8.4	8.4	10.1	9.4
Melt Index, dg/min I2 (G)	0.16	0.15	0.14	0.18	0.15	0.17
Density, g/cm3 (G)	0.9394	0.9406	0.9407	0.9390	0.9406	0.9392
MFR (MI21/MI2) (G)	51.3	59.3	57.8	46.0	68.3	56.0
Titanium, ppmw (G)	1.0	1.6	1.1	1.0	1.2	0.9
Aluminum ppmw (G)	60.7	66.1	65.1	56.3	72.2	45.6
Al/Ti (G)	112.4	75.1	105.1	98.5	106.8	89.1
Bulk Density, lb/ft3 (G)	20.2	20.6	20.1	19.6	20.6	18.0
APS, inches (G)	0.030	0.027	0.027	0.030	0.028	0.035
Fines, Wt% less than120 Mesh (G)	2.2	2.9	2.0	2.2	3.5	1.3
Split % by Energy Balance (G)	58.3	61.9	58.2	53.0	63.9	58.8
Split % Calculated (G)	48.5	53.3	49.2	43.0	54.4	48.5
MI2 – g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.16	0.17	0.16	0.18	0.14	0.19
MI5 – g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.54	0.63	0.54	0.65	0.55	0.70
MI10 – g/10min (P) ASTM D-1238-04	1.80	2.26	1.88	2.07	1.96	2.34
MI21 – g/10min (P) ASTM D-1238-04	7.75	11.10	8.85	8.88	10.33	11.34
MFR (I21/I2) (P) ASTM D-1238-04	49.9	67.2	56.6	48.4	72.9	59.8
MFR (I21/I5) (P) ASTM D-1238-04	14.2	17.6	16.4	13.7	18.8	16.2
MFR (I10/I2) (P) ASTM D-1238-04	11.6	13.7	12.0	11.3	13.8	12.3
Density (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0.9445	0.9464	0.946	0.9447	0.9457	0.945
IR structure (P)						
Trans / 1000 carbons (P) ASTM D6248-2004	0.02	0	0.013	0.015	0.0012	0.024
Vinyls / 1000 carbons (P) ASTM D6248-2004	0.21	0.25	0.22	0.2	0.22	0.18
Methyls / 1000 carbons (P) ASTM D2238-1999	3	3.4	2.8	3.1	4.1	3.5

G = Granular Polymer P = Pelletized Polymer with Additives and Pigments

[Split % (calculated) = (weight of HMW/(sum weight (HMW + LMW))) x 100]

TABLE 2E. INVENTIVE SAMPLES continued

SAMPLE NO.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Additive analysis						
Irganox 1010 ppm	1372	1378	1309	1396	1484	1409
Irgafos 168 ppm total	1601	1523	1544	1608	1596	785
Irgafos 168 ppm Active	1108	1350	1196	1064	1339	815
Irgafos 168 ppm Inactive	492	173	348	544	257	1600
Percent Active I - 168	69.3	88.6	77.5	66.2	83.9	49.1
RMS-100 Viscosity MPa at 0.01 sec-1 shear rate	83172	81192	90984	68549	91009	784000
RMS-800 Viscosity MPa at 100 sec-1 shear rate	2653	2267	2547	2659	2296	24093
G'/G" @ 0.01 sec-1 Shear Rate	0.289	0.298	0.309	0.268	0.308	0.324
G'/G" @ 0.1 sec-1 Shear Rate	0.418	0.432	0.443	0.387	0.448	0.438
Viscosity ratio 0.01/100 data	31.4	35.8	35.7	25.8	39.6	32.5
Rheotens melt strength (cN)	10.5	9.1	10.5	9.5	10.5	9.5
Rheotens Velocity (mm)	125	125	145	140	125	145
DSC Melting Point (Deg C) ASTM D-3418-03	128.54	128.84	128.74	128.6	128.28	129.27
Heat of Fusion (J/g) ASTM D-3418-03	187.2	192.1	189.5	187	190.2	177.3
DSC Crystallization point (Deg C) ASTM D-3418-03	117.08	117.03	117.34	117.09	116.91	115
Heat of Crystallization (J/g) ASTM D-3418-03	184.1	191.3	188.8	187.1	192.1	172.4
DSC Induction Time (min) ASTM D-3350-05	69.16	50.81	84.24	~40	85.46	
DSC Induction Temp (Deg C) ASTM D-3350-05	244.8	238.9	238.8	243.4	249.5	
C13 NMR Wt % Hexene ASTM D-5017-91	2.3	2.2	2	2.2	2.5	2.5
Branches /1000C in Backbone ASTM D-5017-91	3.7	3.6	3.3	3.3	3.8	
Atref HD fraction (%)	75.2	76.3	78.2	80.9	72.5	77
Temperature Minimum (C)	86	86	86.1	86.1	86.1	86
SCB portion	13.9	11.6	9.7	10.3	15.6	11
SCB portion minimum temperature (C)	52	52	58	62	51	60
SCB distribution Mv	93249	92200	97395	98596	80000	90569
ATREF Purge (%)	10.9	12.1	12.1	8.8	11.9	12.0

TABLE 2F. INVENTIVE SAMPLES continued

SAMPLE NO.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Purge Mv	59223	52362	57004	39936	44738	74334
ATREF Overall Mv Average	89540	87380	92508	93434	75803	88621
ATREF Dv viscosity - temperature slope (70 -90 C region)	-0.0041	-0.015	-0.019	-0.015	-0.0093	-0.013
Triple Detector Results						
Conventional GPC						
Mn	30920	24880	28400	36700	24310	27380
Mw	201830	198560	198610	194360	199440	128890
Mz	801400	839800	800000	770200	804700	426900
Mw/Mn	6.5	8.0	7.0	5.3	8.2	4.7
Absolute GPC						
Mn	29684	24615	28616	35350	23440	27980
Mw	219050	210860	214870	208740	211090	158820
Mw (abs)/Mn abs	7.4	8.6	7.5	5.9	9.0	5.7
Mz(BB)	815800	830100	813700	775900	854300	570600
Mz (abs)	898400	902100	886800	906300	953400	969800
Mz+1 (BB)	1467700	1459100	1453200	1407700	1486600	1164800
Mz (abs)/Mw	4.1	4.3	4.1	4.3	4.5	6.1

TABLE 2G. INVENTIVE SAMPLES continued

SAMPLE NO.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Plaque Properties						
PENT (2.4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	>9,300	>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	>15,000 (on test)
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 2 mm thick samples (KJ/m2) Modified (2 mm) ASTM F-2231-02	Incomplete break no reading available	178 and Incomplete break	Incomplete break no reading available	Incomplete break no reading available	221 and Incomplete break	196
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 3 mm thick samples (KJ/m2) ASTM F-2231-02	189	109.8	156	169	116	
Flexural Modulus (psi) @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	136500	151400	144600	137000	138500	139200
SD	10400	4536	6700	9314	8660	8820
Secant Modulus (psi) 2% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	91300	98800	96800	92000	95200	98100
SD	2300	2178	2100	1624	1920	2162
Secant Modulus (psi) 1% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	109600	119400	116400	110200	114200	117400
SD	3440	2897	3000	2693	2500	3100
Tensile Strength (PSI) ASTM D-638-03	5327	5070	5280	5565	5168	4920
SD	230	475	317	228	204	542
% Elongation ASTM D-638-03	730	730	730	731	693	698
SD	13	25	20	12.6	15	35
Yield Strength (psi) ASTM D-638-03	2460	2590	2570	2593	2700	2537
SD	53	~40	58	197	268	38
Yield Strain (%) ASTM D-638-03	4.1	4	3.8	4.97	5.8	4.85
SD	0.17	0.1	0.1	1.84	2.8	0.28
Burst Properties						
10**5 intercept at 23 C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>1347	>1333	>1358	>1334	>1366	1338
10**5 intercept at 60 C, (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>961*	>966*	>963*	>978*	>969*	983
Hours on test at 60C	>12000*	>12000*	>12000*	>12000*	>12000*	>14084
90 C validation test (690 psi Hoop stress for >3800 hours) PPI TR #3 Section F.4.2.1	in progress	In progress	In progress	passed	in progress	Pass

* Still on test.

TABLE 3A. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C024	C025	C453	C454	C510
Type	precursor	precursor	precursor	precursor	0017 reduction
First Reactor REACTION CONDITIONS					
Temp. °C	80	80	80	80	80
C2 Part. Pressure, psi	25	24	27	27	34.0
H2/C2 Molar Ratio	0.027	0.015	0.023	0.022	0.030
C6/C2 Molar Ratio	0.08	0.125	0.105	0.125	0.087
Ethylene lb/hr	21.3	22.4	23	24.3	20.7
Hexene lb/hr	1.2	2.2	2	2.4	1.3
Hydrogen mlb/hr					5.9
Isopentane lb/hr	0	0	2	2	0.0
Nitrogen lb/hr					5.9
Ethylene Mol%					10.8
Hexene Mol%					0.9
Hydrogen Mol%					0.3
Isopentane Mol%					7.5
Nitrogen Mol%					80.8
Cat cc/hr					2.2
E.B. Production Rate, lb/hr	26	28	28	30	25.0
Bed Weight, lbs					63.3
FBD(lb/ft3)					21.3
Bed Volume, ft3					8.64
Residence Time, hr	3.88	3.47	3.66	2.88	2.5
STY, lb/hr/ft3	2.6	2.9	2.2	3.3	2.9
SGV (ft/sec)					1.6

TABLE 3B. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C024	C025	C453	C454	C510
RESIN PROPERTIES (First reactor)					
Flow Index, dg/min I21	0.44	0.45	0.43	0.44	0.63
Melt Index, dg/min I2					-
Density, g/cm3	0.9238	0.9166	0.9187	0.9162	0.9230
MFR					-
Titanium, ppmw	2.73	2.28	2.21	2.43	1.7
Aluminum ppmw	76.5	68.3	99.7	90.9	82.7
Al/Ti					85.5
Bulk Density, lb/ft3	18.8	17.9	18.1	17.5	15.0
APS, inches	0.0272	0.0316	0.031	0.0289	0.033
Fines, Wt% LT 120 Mesh	2.7	1.9	2.1	2.3	0.5
GPC Analysis					
Conventional					
Mn					66400.0
Mw					262300.0
Mw/Mn					3.95
Mz					714000.0
Absolute					
Mn					88900.0
Mw					316000.0
Mz					936000.0
Mz/Mw					2.96
g'					1.03
Weight Fraction <1,000,000					0.957

TABLE 3C. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C024	C025	C453	C454	C510
REACTION CONDITIONS (Second reactor)					
Temp. °C	100	100	100	100	95.0
Pressure, psig	397	398	373	393	397.1
C2 Part. Pressure, psi	79	86.4	82.5	92.3	104.6
H2/C2 Molar Ratio	1.75	1.75	1.75	1.75	0.5
C6/C2 Molar Ratio	0.053	0.025	0.015	0.025	0.02
Ethylene lb/hr	21.8	24.6	18.8	27.9	25.9
Hexene lb/hr	1.3	0.6	0.4	0.9	0.7
Isopentane lb/hr					0.5
Nitrogen lb/hr					14.6
Ethylene Mol%					25.4
Hexene Mol%					0.6
Hydrogen Mol%					12.7
Isopentane Mol%					1.0
Nitrogen Mol%					59.5
E.B. Production Rate, lb/hr	19.5	21	16.6	22.5	17.0
Bed Weight, lbs	132.4	133.7	116.9	117.5	108.3
Fluidized Bed Density (lb/ft3)					12.4
Bed Volume, ft3					10.0
Residence Time, hr	5.99	5.36	4.88	3.86	2.58
Space Time Yield, lb/hr/ft3	2.2	2.5	1.9	2.9	4.2
Superficial gas velocity (ft/sec)					1.7

TABLE 3D. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C024	C025	C453	C454	C510
RESIN PROPERTIES (Blend)					
Flow Index, dg/min I21 (G)	13.2	14.3	9.5	20.9	9.6
Melt Index, dg/min I2 (G)	0.14	0.13	0.09	0.16	0.16
Density, g/cm3 (G)	0.9414	0.9395	0.9397	0.9403	0.9396
MFR (MI21/MI2) (G)	97.7	111.1	103.9	132.8	58.9
Titanium, ppmw (G)	1.49	1.3	1.36	1.29	1.0
Aluminum ppmw (G)	55.3	47	71.3	52.1	62.4
Al/Ti (G)					114.4
Bulk Density, lb/ft3 (G)	23	22.4	21.8	21.6	18.1
APS, inches	0.0271	0.0303	0.031	0.029	0.030
Fines, Wt% less than120 Mesh (G)	3.3	3	2.7	3	1.4
Split % by Energy Balance	57.2	57.2	62.7	57.2	59.6
Split % calculated (G)	54.0	53.3	57.4	49.0	49.5

[Split % (calculated) = (weight of HMW/(sum weight (HMW + LMW))) x 100]

TABLE 3E. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C024	C025	C453	C454	C510
MI2 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.14	0.12	0.09	0.17	0.19
MI5 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.48	0.61	0.39	0.66	0.69
MI10 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	1.95	3.47	1.47	3.26	2.31
MI21 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	27.4	15.1	10.16	19.9	10.77
MFR (I21/I2) (P)	195.7	125.8	112.9	117.1	56.5
MFR (I21/I5) (P)	57.1	24.8	26.1	30.2	15.6
MFR (I10/I2) (P)	13.9	28.9	16.3	19.2	12.1
Density (g/cc) (P)ASTM D-792-00	0.942	0.9406	0.9406	0.9406	0.9448
IR structure (P)					
Trans / 1000 carbons (P) ASTM D-6248-2004	0.005	0.008	0.005	0.012	0.016
Vinyls / 1000 carbons (P) ASTM D-6248-2004	0.099	0.167	0.128	0.192	0.22
Methyls / 1000 carbons (P) ASTM D-2238-1999	5.1	6.23	5.21	5.22	3.7

TABLE 3F. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C024	C025	C453	C454	C510
Additive analysis					
Irganox 1010 ppm			1708	1866	1422
Irgafos 168 ppm total			1580	1838	1549
Irgafos 168 ppm Active			1459	1664	1178
Irgafos 168 ppm Inactive					371
Percent Active 1 - 168			0.92	0.91	76.0
RMS-100 Viscosity MPa at 0.01 sec-1 shear rate					72407
RMS-800 Viscosity MPa at 100 sec-1 shear rate					2360
G'/G" @ 0.01 sec-1 Shear Rate					0.279
G'/G" @ 0.1 sec-1 Shear Rate					0.41
Viscosity ratio 0.01/100 data					30.7
Rheotens melt strength (cN)					9.3
Rheotens Velocity (mm)					135
DSC Melting Point (Deg C) ASTM D-3418-03					128.83
Heat of Fusion (J/g) ASTM D-3418-03					189.4
DSC Crystallization point (Deg C) ASTM D-3418-03					117.05
Heat of Crystallization (J/g) ASTM D-3418-03					188.2
DSC Induction Time (min) ASTM D-3350-05					>90
DSC Induction Temp (Deg C) ASTM D-3350-05					247.5

TABLE 3G. COMPARATIVE SAMPLE

SAMPLE NO.	C024	C025	C453	C454	C510
C13 NMR Wt % Hexene ASTM D-5017-91					2.4
Branches /1000C in Backbone ASTM D-5017-91					3.9
Atref HD fraction (%)			59.2	59	76.2
Temperature Minimum (C)			86	86.2	86.1
SCB portion			23.8	22	13.3
SCB portion minimum temperature (C)			52	54	50
SCB distribution Mv			92376	90910	98920
Aterf Purge (%)			23.3	19	10.5
Purge Mv			140531	109153	76650
Atref Overall Mv Average			103596	94376	96582
Atref Dv viscosity - temperature slope (70 -90 C region)			0.0041	0.0011	-0.0023
Triple Detector Results					
Conventional GPC					
Mn					26580
Mw					195000
Mz					829200
Mw/Mn					7.3
Absolute GPC					
Mn					27433
Mw					212800
Mw (abs)/Mn Abs					7.8
Mz(BB)					833100
Mz (abs)					921700
Mz+1 (BB)					1490000
Mz (abs)/Mw					4.3

TABLE 3H. COMPARATIVE SAMPLE

SAMPLE NO.	C024	C025	C453	C454	C510
Plaque Properties					
PENT (2.4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	>4463	>5498 @2.6	>4844 @2.6	>8909 @2.6	>8549
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 2 mm thick samples (KJ/m2) Modified (2 mm) ASTM F-2231-02	165	222	225	214	Incomplete break no reading available
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 3 mm thick samples (KJ/m2) ASTM F-2231-02					214
Flexural Modulus (psi) @ 0.5 inches/minASTM D-790-03	148000	140000	151000	150000	136600
SD					7438
Secant Modulus (psi) 2% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	100700	96700	100000	97000	94900
SD					2515
Secant Modulus (psi) 1% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	120000	115000	120000	117000	112700
SD					3762
Tensile Strength (PSI) ASTM D-638-03	4740	4680	4214	4335	5071
SD					441
% Elongation ASTM D-638-03	720	675	730	710	710
SD					17.4
Yield Strength (psi) ASTM D-638-03	3014	2849	2744	2718	2521
SD					141
Yield Strain (%) ASTM D-638-03	5.4	6.4	7.4	7.1	5.97
SD					4.4

TABLE 3I. COMPARATIVE SAMPLE

SAMPLE NO.	C024	C025	C453	C454	C510
Burst Properties					
10**5 intercept at 23 C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	Failed Screening test @ 60 C
10**5 intercept at 60 C, (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Failed	Failed	Failed	Failed	Failed Screening test
90 C validation test (690 psi Hoop stress for >3800 hours)	NA	NA	NA	NA	NA

NA = Not Applicable

TABLE 4A. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Type	0017 reduction	0017 reduction	0017 reduction	0017 reduction	0017 reduction	0017 reduction
First Reactor REACTION CONDITIONS						
Temp. °C	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
C2 Part. Pressure, psi	30.7	25.8	24.4	23.9	26.9	36.1
H2/C2 Molar Ratio	0.026	0.050	0.053	0.037	0.062	0.043
C6/C2 Molar Ratio	0.092	0.047	0.076	0.042	0.040	0.025
Ethylene lb/hr	21.9	21.3	22.8	21.7	22.3	21.7
Hexene lb/hr	1.3	0.7	1.2	0.6	0.6	0.5
Hydrogen mlb/hr	5.1					
Isopentane lb/hr	-	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Nitrogen lb/hr	6.0					
Ethylene Mol%	9.8					
Hexene Mol%	0.9					
Hydrogen Mol%	0.3					
Isopentane Mol%	7.3					
Nitrogen Mol%	82.1					
Cat cc/hr	2.2					
E.B. Production Rate, lb/hr	25.0	26.0	26.9	26.1	25.9	26.0
Bed Weight, lbs	70.2					
FBD(lb/ft3)	22.5					
Bed Volume, ft3	9.64					
Residence Time, hr	2.8	2.9	2.8	2.9	2.9	2.8
STY, lb/hr/ft3	2.6	1.8	2.7	2.4	2.4	2.4
SGV (ft/sec)	2.6					

TABLE 4B. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
RESIN PROPERTIES (First reactor)						
Flow Index, dg/min I21	0.54	0.5	0.61	0.3	0.60	0.27
Melt Index, dg/min I2	-	-	-	-	-	-
Density, g/cm3	0.9212	0.9291	0.9248	0.9284	0.9306	0.9300
MFR	-	-	-	-	-	-
Titanium, ppmw	1.9	3.8	3.3	4.5	3.8	4.2
Aluminum ppmw	89.0	110.0	80.7	113.4	113.4	97.8
Al/Ti	85.2	51.6	44.5	45.2	53.9	41.3
Bulk Density, lb/ft3	17.0	20.4	20.8	21.4	22.2	24.8
APS, inches	0.033	0.028	0.027	0.028	0.027	0.025
Fines, Wt% LT 120 Mesh	1.1	1.1	1.4	1.1	1.3	0.9
GPC Analysis						
Conventional						
Mn	65900.0					
Mw	259000.0					
Mw/Mn	3.93					
Mz	659000.0					
Absolute						
Mn	77600.0					
Mw	293000.0					
Mz	771000.0					
Mz/Mw	2.63					
g'	1.03					
Weight Fraction <1,000,000	0.962					

TABLE 4C. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
REACTION CONDITIONS (Second reactor)						
Temp. °C	95.0	94.9	94.9	95.3	99.9	94.9
Pressure, psig	397.3	392.6	392.6	392.5	392.8	393.0
C2 Part. Pressure, psi	102.9	63.0	68.8	65.5	61.6	76.9
H2/C2 Molar Ratio	0.6	1.3	1.3	1.3	1.8	1.3
C6/C2 Molar Ratio	0.02	0.07	0.03	0.08	0.08	0.08
Ethylene lb/hr	30.3	16.4	20.8	19.9	18.2	21.3
Hexene lb/hr	0.5	1.2	0.8	1.5	1.5	1.6
Isopentane lb/hr	-					
Nitrogen lb/hr	22.1					
Ethylene Mol%	24.9					
Hexene Mol%	0.6					
Hydrogen Mol%	15.1					
Isopentane Mol%	1.0					
Nitrogen Mol%	57.4					
E.B. Production Rate, lb/hr	16.6	15.6	16.9	18.0	15.7	19.0
Bed Weight, lbs	107.3	91.1	89.1	91.0	90.3	89.4
Fluidized Bed Density (lb/ft3)	13.5					
Bed Volume, ft3	11.0					
Residence Time, hr	2.58	2.2	2.0	2.1	2.2	2.0
Space Time Yield, lb/hr/ft3	3.8	2.7	3.9	3.7	3.5	3.8
Superficial gas velocity (ft/sec)	1.6					

TABLE 4D. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
RESIN PROPERTIES (Blend)						
Flow Index, dg/min I21 (G)	9.9	8.9	10.0	8.1	9.8	8.0
Melt Index, dg/min I2 (G)	0.15	0.12	0.14	0.09	0.13	0.10
Density, g/cm3 (G)	0.9395	0.9407	0.9407	0.9401	0.9408	0.9408
MFR (MI21/MI2) (G)	65.0	71.5	70.7	90.6	75.5	83.0
Titanium, ppmw (G)	1.0	2.2	2.0	2.4	2.3	2.3
Aluminum ppmw (G)	60.0	71.2	56.7	66.6	69.6	49.0
Al/Ti (G)	106.0	58.1	49.9	49.8	53.6	37.4
Bulk Density, lb/ft3 (G)	20.0	23.6	23.7	24.2	24.3	27.2
APS, inches (G)	0.031	0.027	0.026	0.0	0.026	0.027
Fines, Wt% less than120 Mesh (G)	2.3	3.0	2.8	2.6	1.9	1.0
Split % by Energy Balance(G)	60.1	62.5	61.4	59.2	62.2	57.7
Split % calculated (G)	49.8	57.3	57.7	53.7	60.6	52.9

[Split % (calculated) = (weight of HMW/(sum weight (HMW + LMW))) x 100]

TABLE 4E. COMPARATIVE EXAMPLES

SAMPLE NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
MI2 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.15	0.12	0.14	0.08	0.13	0.1
MI5 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.59	0.47	0.53	0.34	0.47	0.38
ASTM D-1238-04	1.97	1.6	1.8	1.3	1.7	1.4
MI21 - g/10min(P) ASTM D-1238-04	10.21	8.6	9.4	7.6	9.5	8.1
MFR (I21/I2) (P)	68.4	71.7	67.1	95.0	73.1	81.0
MFR (I21/I5) (P)	17.2	18.3	17.7	22.4	20.2	21.3
MFR (I10/I2) (P)	13.2	13.3	12.9	16.3	13.1	14.0
Density (g/cc) (P) ASTM D-790-00	0.9451	0.9413	0.9408	0.9407	0.9412	0.9419
IR structure (P)						
Trans / 1000 carbons (P) ASTM D-6248-2004	0.009	0.012	0.008	0.01	0	0.01
Vinyls / 1000 carbons (P) ASTM D-6248-2004	0.23	0.148	0.135	0.167	0.14	0.148
Methyls / 1000 carbons (P) ASTM D-2238-1999	4.1	3.2	3.17	3.99	4.2	3.72
Additive analysis						
Irganox 1010 ppm	1458	1392	1278	1645	1246	1359
Irgafos 168 ppm total	1573	1365	1310	1662	1216	1393
Irgafos 168 ppm Active	1276	1153	1129	1472	1019	1215
Irgafos 168 ppm Inactive	297	212	181	190	197	178
Percent Active I-168	81.1	0.84	0.86	0.89	0.84	0.87

TABLE 4F. COMPARATIVE EXAMPLES

SAMPLE NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
RMS-100 Viscosity MPa at 0.01 sec-1 shear rate	90795	1.10E+05	9.80E+04	1.60E+05	1.10E+05	1.30E+05
RMS-800 Viscosity MPa at 100 sec-1 shear rate	2370	2460	2460	2550	2410	2560
G'/G" @ 0.01 sec-1 Shear Rate	0.305	0.33	0.29	0.37	0.32	0.33
G'/G" @ 0.1 sec-1 Shear Rate	0.451	0.47	0.43	0.54	0.46	0.48
Viscosity ratio 0.01/100 data	38.3	44.7	39.8	62.7	45.6	50.8
Rheotens melt strength (cN)	10.5					
Rheotens Velocity (mm)	145					
DSC Melting Point (Deg C) ASTM D-3418-03	128.67	128.31	128.05	128.88	128.89	129.01
Heat of Fusion (J/g) ASTM D-3418-03	189.3	181.5	179	179.4	181	179.6
DSC Crystallization point (Deg C) ASTM D-3418-03	117.04	116.09	116.03 and 76.38	115.65	115.56	116.11
Heat of Crystallization (J/g) ASTM D-3418-03	188.4	176.1	178.9	178.7	176.7	177.6
DSC Induction Time (min) ASTM D-3350-05	60.07	32.29	40.73	54.74	34.53	55.94
DSC Induction Temp (Deg C) ASTM D-3350-05	237.9	235.25	242.28	244.83	237.65	244.61

TABLE 4G. COMPARATIVE EXAMPLES

SAMPLE NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
C13 NMR Wt % Hexene ASTM D-5017-91	2.5	2.8	3	2.9	3.1	3
Branches /1000C in Backbone ASTM D-5017-91	4.2					
Atref HD fraction (%)	73.8	68.8	72.8	68.2	66.1	71.5
Temperature Minimum (C)	86.1	86	86.1	86	86	86.1
SCB portion	14.3	16.2	13.8	18	19.6	16.9
SCB portion minimum temperature (C)	50	50	55	37	45	45
SCB distribution Mv	78786					
Aterf Purge (%)	11.9	15	13.4	13.8	14.3	11.6
Purge Mv	52026	110086	106484	116470	102464	92141
Atref Overall Mv Average	75602	117608	106552	125155	116623	115821
Atref Dv viscosity - temperature slope (70 -90 C region)	0.0024	0.021	0.0028	0.019	0.069	0.069
Triple Detector Results						
Conventional GPC						
Mn	27620	15950	20120	16670	11740	13120
Mw	199810	196180	201500	209430	198450	207000
Mz	816600	835700	876700	878600	869700	886800
Mw/Mn	7.2	12.3	10.0	12.6	16.9	15.8
Absolute GPC						
Mn	26385	18821	23840	20437	14325	15633
Mw	210240	226160	227130	243880	244730	219720
Mw (abs)/Mn abs	8.0	12.0	9.5	11.9	17.1	14.1
Mz(BB)	861700	914200	912500	991700	926800	945000
Mz (abs)	924800	1075400	1070100	1134800	1172500	987500
Mz+1 (BB)	1539000	1764000	1808700	1850200	1725700	1799900
Mz (abs)/Mw	4.4	4.76	4.71	4.65	4.79	4.49
Mw (abs)/Mw (GPC)		1.15	1.13	1.16	1.23	1.06

TABLE 4H. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Plaque Properties						
PENT (2.4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	>8279	>19442 (discont'd)	>19685 (discont'd)	>19594 (discont'd)	7923	2095
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 2 mm thick samples (KJ/m2) Modified (2 mm) ASTM F-2231-02	Incomplete break no reading available	134	155	118	57	121
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 3 mm thick samples (KJ/m2) ASTM F-2231-02	176					
Flexural Modulus (psi) @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	135800	137000	135000	131000	138000	136000
SD	5944					
Secant Modulus (psi) 2% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	96200	97400	100000	92500	97600	97500
SD	2550					
Secant Modulus (psi) 1% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	114200	117000	119000	111000	117000	118000
SD	3670					
Tensile Strength (PSI) ASTM D638-03	5088	5320	5370	5250	5190	5060
SD	412					
% Elongation ASTM D638-03	710	880	780	870	961	960
SD	14					
Yield Strength (psi) ASTM D638-03	2483	2900	2790	2750	2940	3030
SD	77					
Yield Strain (%) ASTM D638-03	3.974	7.7	6.5	7.4	7.5	6.1
SD	0.09					

5

TABLE 4I. COMPARATIVE EXAMPLES

SAMPLE NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Burst Properties						
10**5 intercept at 23 C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Failed Screening test @ 60 C	NA	NA	NA	NA	NA
10**5 intercept at 60 C, (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Failed Screening test	Failed	Failed	Failed	Failed	Failed
90 C validation test (690 psi Hoop stress for >3800 hours) PPI TR #3 Section F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA	NA

NA = Not Applicable

TABLE 5A. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C591	C592	C636	C916	C918
Type	0017 reduction	0017 reduction	Precursor	Precursor	Precursor
Temp. °C	80.0	80.0	80	80.0	80.0
C2 Part. Pressure, psi	31.9	29.1	28	32.0	33.4
H2/C2 Molar Ratio	0.061	0.043	0.02930	0.037	0.037
C6/C2 Molar Ratio	0.038	0.067	0.0617	0.084	0.084
Ethylene lb/hr	21.7	22.7		26.7	27.1
Hexene lb/hr	0.6	1.2		1.3	1.3
Hydrogen mlb/hr				2.5	2.2
Isopentane lb/hr	3.0	3.0		-	-
Nitrogen lb/hr				4.4	4.2
Ethylene Mol%				10.2	10.6
Hexene Mol%				0.9	0.9
Hydrogen Mol%				0.4	0.4
Isopentane Mol%				8.0	8.0
Nitrogen Mol%				80.2	80.0
Cat cc/hr			2.7	4.4	13.4
E.B. Production Rate, lb/hr	26.0	27.3	24.0	34.8	35.1
Bed Weight, lbs			98.4	68.3	68.5
FBD(lb/ft^3)			12.0	13.2	12.8
Bed Volume, ft^3			8.2	8.64	10.64
Residence Time, hr	2.8	2.7	4.10	2.0	1.9
STY, $lb/hr/ft^3$	2.4	2.8	2.9	4.0	3.3
SGV (ft/sec)				1.6	10.6

TABLE 5B. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C591	C592	C636	C916	C918
RESIN PROPERTIES (First reactor)					
Flow Index, dg/min I21	0.57	0.50	0.4	0.65	0.66
Melt Index, dg/min I2	-	-		-	-
Density, g/cm^3	0.9291	0.9244	0.9261	0.9238	0.9238
MFR	-	-		-	-
Titanium, ppmw	4.0	4.1	3.10	2.1	1.9
Aluminum ppmw	90.9	103.7	107.7	63.9	61.5
Al/Ti	40.4	45.5	62.4	53.9	56.4
Bulk Density, lb/ft3	23.3	21.5	17.7	15.9	15.9
APS, inches	0.026	0.025	0.0345	0.036	0.037
Fines, Wt% LT 120 Mesh	1.2	1.1	1.9	1.6	1.3

TABLE 5C. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C591	C592	C636	C916	C918
REACTION CONDITIONS (Second reactor)					
Temp. °C	94.9	94.9	99.9	94.9	94.9
Pressure, psig	392.6	392.6	380	388.0	386.8
C2 Part. Pressure, psi	64.8	70.4	75.3	84.8	91.0
H2/C2 Molar Ratio	1.3	1.3	1.74800	1.3	0.8
C6/C2 Molar Ratio	0.07	0.03	0.0486	0.035	0.035
Ethylene lb/hr	17.8	19.8		25.2	30.3
Hexene lb/hr	1.3	0.7		0.8	0.9
Isopentane lb/hr				0.6	0.0
Nitrogen lb/hr				13.6	16.7
Ethylene Mol%				21.0	22.6
Hexene Mol%				0.7	0.8
Hydrogen Mol%				27.3	19.2
Isopentane Mol%				0.3	0.2
Nitrogen Mol%				49.3	55.8
E.B. Production Rate, lb/hr	16.1	17.5	19.5	16.1	18.6
Bed Weight, lbs	90.1	89.5	152.3	97.9	98.0
Fluidized Bed Density (lb/ft^3)			11.2	14.1	13.7
Bed Volume, ft^3			13.6	10.0	12.0
Residence Time, hr	2.1	2.0	3.5	1.92	1.82
Space Time Yield, $lb/hr/ft^3$	3.5	4.0	1.4	5.1	4.5
Superficial gas velocity (ft/sec)				1.8	1.7

TABLE 5D. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C591	C592	C636	C916	C918
RESIN PROPERTIES (Blend)					
Flow Index, dg/min I21 (G)	9.0	8.5	8.9	9.9	9.7
Melt Index, dg/min I2 (G)	0.15	0.1	0.38 (MI5)	0.13	0.14
Density, g/cm^3 (G)	0.9400	0.9403	0.9407	0.9399	0.9396
MFR (MI21/MI2) (G)	61.1	69.4	23.4 (MI21/MI 5)	73.9	67.6
Titanium, ppmw (G)	2.4	2.5	1.88	1.3	1.1
Aluminum ppmw (G)	57.9	56.0	74.9	58.1	46.5
Al/Ti (G)	43.2	39.9	71.2	80.5	75.5
Bulk Density, lb/ft3 (G)	26.3	24.6	20.4	19.6	18.7
APS, inches (G)	0.026	0.025	0.0302	0.033	0.034
Fines, Wt% less than120 Mesh (G)	2.0	1.7	3.7	2.3	1.9
Split % by Energy Balance(G)	61.7	60.9		68.4	65.4
Split % calculated (G)	58.5	57.8	57.7	58.6	55.4

[Split % (calculated) = (weight of HMW/(sum weight (HMW + LMW))) x 100]

TABLE 5E. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C591	C592	C636	C916	C918
MI2 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.14	0.13	0.0977	0.13	0.16
MI5 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.53	0.45	0.382	0.48	0.60
ASTM D-1238-04	1.8	1.6	1.51	1.71	2.13
MI21 - g/10min(P) ASTM D-1238-04	9.4	8.2	9.45	9.14	10.59
MFR (I21/I2) (P)	67.1	63.1	96.7	71.0	65.1
MFR (I21/I5) (P)	17.7	18.2	24.7	18.9	17.7
MFR (I10/I2) (P)	12.9	12.3	15.5	13.3	13.1
Density (g/cc) (P) ASTM D-790-00	0.9403	0.9403	0.9425	0.9456	0.9446
IR structure (P)					
Trans / 1000 carbons (P) ASTM D-6248-2004	0	0	0.023	0.001	0.005
Vinyls / 1000 carbons (P) ASTM D-6248-2004	0.135	0.126	0.219	0.17	0.2
Methyls / 1000 carbons (P) ASTM D-2238-1999	3.61	3.12	3.89	4.4	4
Additive analysis					
Irganox 1010 ppm	1324	1233	1824	1421	1462
Irgafos 168 ppm total	1316	1365	2199	953	968
Irgafos 168 ppm Active	1080	1119	1994	533	654
Irgafos 168 ppm Inactive	236	246	205	1486	1622
Percent Active I - 168	0.82	0.82	90.68	64.1	59.7

TABLE 5F. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C591	C592	C636	C916	C918
RMS-100 Viscosity MPa·S at 0.01 sec-1 shear rate	9.00E+05	1.10E+06		1070000	866000
RMS-800 Viscosity MPa·S at 100 sec-1 shear rate	25200	26100		24252	24463
G'/G" @ 0.01 sec-1 Shear Rate	0.29	0.32		0.337	0.284
G'/G" @ 0.1 sec-1 Shear Rate	0.42	0.45		0.467	0.421
Viscosity ratio 0.01/100 data	35.7	42.1		44.1	35.4
Rheotens melt strength (cN)			13	11	10
Rheotens Velocity (mm)				145	149
DSC Melting Point (Deg C) ASTM D-3418-03	128.85	129.6	127.47	128.26	128.37
Heat of Fusion (J/g) ASTM D-3418-03	180.2	173.6	190.8	184.7	180.6
DSC Crystallization point (Deg C) ASTM D-3418-03	115.45	115.45	116.41	116.05	116.1
Heat of Crystallization (J/g) ASTM D-3418-03	179.5	172.4	188.6	178	175.9
DSC Induction Time (min) ASTM D-3350-05	43.62	39.9			
DSC Induction Temp (Deg C) ASTM D-3350-05	237.86	245.58			
C13 NMR Wt % Hexene ASTM D-5017-91	3.1	2.8	2.4	3.1	2.7

TABLE 5G. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C591	C592	C636	C916	C918
Atref HD fraction (%)	74.7	77	73	69.2	68.3
Temperature Minimum (C)	86.1	86.3	86.1	87.1	86.1
SCB portion	14.6	12.3	14.6	17	14
SCB portion minimum temperature (C)	50	56	56	55	60
SCB distribution Mv	92496	91775	112183	109150	119540
ATREF Purge (%)	10.7	10.7	12.4	13.8	17.7
Purge Mv	73084	86842	97678	84706	112700
ATREF Overall Mv Average	90419	91247	110384	105777	118329
ATREF Dv viscosity - temperature slope (70°C-90°C region)	0.054	0.018	0.041	-0.0032	0.021
Triple Detector Results					
Conventional GPC					
Mn	16690	19640	10890	17770	21120
Mw	194430	200670		161720	162700
Mz	808700	880800		707900	680800
Mw/Mn	11.6	10.2		9.1	7.7
Absolute GPC					
Mn	20881	23343		17309	19200
Mw	215820	209010	241400	157960	168500
Mw (abs)/Mn abs	10.3	9.0	22.2	9.1	8.8
Mz(BB)	8452000.0	8050000	1290000	590100	645500
Mz (abs)	965500	896400		620400	732400
Mz+1 (BB)	16472000.0	15364000.0	25040000.0	1114200	1196200
Mz (abs)/Mw	4.47	4.29	5.3	3.9	4.3
Mw (abs)/Mw (GPC)	1.11	1.04			

TABLE 5H. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C591	C592	C636	C916	C918
Plaque Properties					
PENT (2.4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	18047	>19320 (discon-tinued)	1687	12880 (discon-tinued)	>13,181 (on test)
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 2 mm thick samples (KJ/m2) Modified (2 mm) ASTM F-2231-02	127	175	176.1	194.5	175.7
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 3 mm thick samples (KJ/m2) ASTM F-2231-02					
Flexural Modulus (psi) @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	134000	135000	144400	151000	148770
SD				8666	5640
Secant Modulus (psi) 2% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	95000	100000		102000	100075
SD				920	1675
Secant Modulus (psi) 1% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	114000	120000		122300	120000
SD				1473	281
Tensile Strength (PSI) ASTM D638-03	5320	5470	4764	5074	5554
SD				444	300
% Elongation ASTM D638-03	880	730	752	740	630
SD				55	118
Yield Strength (psi) ASTM D638-03	2440	2860	2700	2448	2572
SD				65	163
Yield Strain (%) ASTM D638-03	15.7?	11?	5.9	4	5.6
SD				0.25	3.6

TABLE 5I. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C591	C592	C636	C916	C918
Burst Properties					
10**5 intercept at 23 C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	1328
10**5 intercept at 60 C, (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Failed	Failed	~940	Failed	952
Hours on test at 60C					7388
90 C validation test (690 psi Hoop stress for >3800 hours) PPI TR #3 Section F.4.2.1	NA	NA		NA	

NA = Not Applicable

TABLE 6A. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Type	Precursor	Precursor	Precursor	Precursor	0017 reduction
First Reactor REACTION CONDITIONS					
Temp. °C	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
C2 Part. Pressure, psi	30.8	36.8	33.5	26.5	38.8
H2/C2 Molar Ratio	0.012	0.034	0.028	0.034	0.027
C6/C2 Molar Ratio	0.115	0.124	0.112	0.099	0.114
Ethylene lb/hr	27.5	26.8	27.5	26.9	27.0
Hexene lb/hr	1.8	2.1	1.8	1.5	1.9
Hydrogen mlb/hr	2.7	7.1	5.4	5.2	5.4
Isopentane lb/hr	-	-	-	-	-
Nitrogen lb/hr	4.6	4.3	4.4	4.1	3.8
Ethylene Mol%	9.8	11.8	10.7	8.5	12.4
Hexene Mol%	1.1	1.4	1.2	0.8	1.4
Hydrogen Mol%	0.1	0.4	0.3	0.3	0.3
Isopentane Mol%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Nitrogen Mol%	79.7	78.5	79.2	82.3	78.2
Cat cc/hr	14.4	14.4	14.4	14.4	15.4
E.B. Production Rate, lb/hr	34.7	34.8	34.8	35.0	35.1
Bed Weight, lbs	68.7	68.5	68.5	68.5	68.3
FBD(lb/ft3)	12.3	12.3	12.3	12.7	11.7
Bed Volume, ft3	11.64	11.64	11.64	11.64	12.64
Residence Time, hr	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9
STY, lb/hr/ft3	3.0	3.0	3.0	3.0	2.8
SGV (ft/sec)	11.6	11.6	11.6	11.6	12.6

TABLE 6B. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C919	C920	C921	C923	C924
RESIN PROPERTIES (First reactor)					
Flow Index, dg/min I21	0.26	0.87	0.66	0.56	0.71
Melt Index, dg/min I2	-	-	-	-	-
Density, g/cm3	0.9179	0.9183	0.9194	0.9206	0.9205
MFR	-	-	-	-	-
Titanium, ppmw	1.7	1.8	1.8	2.3	1.6
Aluminum ppmw	60.6	65.0	71.7	65.5	71.6
Al/Ti	62.3	63.4	71.9	50.1	81.0
Bulk Density, lb/ft3	16.1	15.8	15.3	16.4	15.4
APS, inches	0.041	0.041	0.039	0.038	0.041
Fines, Wt% LT 120 Mesh	1.5	1.0	1.2	0.9	0.4

TABLE 6C. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C919	C920	C921	C923	C924
REACTION CONDITIONS (Second reactor)					
Temp. °C	94.9	94.9	95.0	94.9	95.0
Pressure, psig	387.7	386.6	386.7	342.6	342.7
C2 Part. Pressure, psi	123.6	100.1	113.4	70.1	127.1
H2/C2 Molar Ratio	0.8	0.5	0.5	1.3	0.5
C6/C2 Molar Ratio	0.013	0.011	0.011	0.01	0.01
Ethylene lb/hr	37.8	33.5	37.7	27.5	36.7
Hexene lb/hr	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4
Isopentane lb/hr	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
Nitrogen lb/hr	13.5	17.6	17.4	21.2	13.1
Ethylene Mol%	30.7	24.9	28.2	19.6	35.6
Hexene Mol%	0.4	0.3	0.3	0.2	0.4
Hydrogen Mol%	26.0	12.4	14.1	25.5	17.7
Isopentane Mol%	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3
Nitrogen Mol%	41.8	61.5	56.1	53.8	45.6
E.B. Production Rate, lb/hr	22.9	20.7	25.1	16.6	24.1
Bed Weight, lbs	98.6	98.6	99.6	98.0	98.4
Fluidized Bed Density (lb/ft3)	13.8	12.7	13.0	14.6	14.0
Bed Volume, ft3	13.0	13.0	13.0	13.0	14.0
Residence Time, hr	1.71	1.78	1.66	1.90	1.66
Space Time Yield, lb/hr/ft3	4.4	4.3	4.6	4.0	4.2
Superficial gas velocity (ft/sec)	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6

TABLE 6D. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C919	C920	C921	C923	C924
RESIN PROPERTIES (Blend)					
Flow Index, dg/min I21 (G)	8.6	8.6	9.2	7.5	9.0
Melt Index, dg/min I2 (G)	0.09	0.17	0.17	0.11	0.17
Density, g/cm3 (G)	0.9405	0.9371	0.9397	0.9392	0.9396
MFR (MI21/MI2) (G)	100.6	49.6	54.3	70.2	54.4
Titanium, ppmw (G)	1.0	1.1	0.9	1.6	0.9
Aluminum ppmw (G)	41.8	50.6	41.4	54.6	46.3
Al/Ti (G)	77.1	80.3	85.3	62.4	91.9
Bulk Density, lb/ft3 (G)	18.7	17.9	17.9	19.5	18.9
APS, inches (G)	0.036	0.038	0.038	0.033	0.039
Fines, Wt% less than120 Mesh (G)	1.8	1.2	1.5	1.8	0.6
Split % by Energy Balance (G)	60.3	62.6	58.1	67.8	59.3
Split % calculated (G)	47.9	54.8	50.5	60.5	51.6
MI2 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.10	0.19	0.19	0.10	0.17
MI5 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.42	0.67	0.71	0.46	0.66
MI10 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	1.68	2.16	2.36	1.53	2.20
MI21 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	9.14	9.84	11.06	8.13	10.58
MFR (I21/I2) (P)	90.7	51.0	58.3	81.1	61.6
MFR (I21/I5) (P)	21.6	14.7	15.6	17.7	16.1
MFR (I10/I2) (P)	16.6	11.2	12.4	15.2	12.8

[Split % (calculated) = (weight of HMW/(sum weight (HMW + LMW))) x 100]

TABLE 6E. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Density (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0.9457	0.9424	0.9455	0.9451	0.9447
IR structure (P)					
Trans / 1000 carbons(P) ASTM D-6248-2004	0.034	0.062	0.04	0.02	0.036
Vinyls / 1000 carbons (P) ASTM D-6248-2004	0.2	0.16	0.18	0.17	0.18
Methyls / 1000 carbons (P) ASTM D-2238-1999	4.4	1.5	4	4.7	4.2
Additive analysis					
Irganox 1010 ppm	1500	1494	1486	1452	1642
Irgafos 168 ppm total	918	760	733	823	836
Irgafos 168 ppm Active	694	907	923	826	1049
Irgafos 168 ppm Inactive	1612	1667	1656	1649	1885
Percent Active I-168	56.9	45.6	44.3	49.9	44.4
RMS-100 Viscosity MPa·S at 0.01 sec-1 shear rate	150000	74500	75400	132000	92700
RMS-800 Viscosity MPa·S at 100 sec-1 shear rate	2379	2616	2467	2649	2545
G'/G" @ 0.01 sec-1 Shear Rate	0.327	0.295	0.308	0.397	0.384
G'/G" @ 0.1 sec-1 Shear Rate	0.563	0.404	0.422	0.511	0.48
Viscosity ratio 0.01/100 data	63.1	28.5	30.6	49.8	36.4
Rheotens melt strength (cN)	12.5	9.5	9.5	12.5	10
Rheotens Velocity (mm)	130	150	160	130	125

TABLE 6F. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C919	C920	C921	C923	C924
DSC Melting Point (Deg C) ASTM D-3418-03	129.3	129.22	129.82	128.79	129.28
Heat of Fusion (J/g) ASTM D-3418-03	187.2	174.9	177.5	180.3	180.8
DSC Crystallization point (Deg C) ASTM D-3418-03	116.75	116.33	116.49	116.32	117.53
Heat of Crystallization (J/g) ASTM D-3418-03	175.6	169.8	170.9	175.5	180
DSC Induction Time (min) ASTM D-3350-05					
DSC Induction Temp (Deg C) ASTM D-3350-05					
C13 NMR Wt % Hexene ASTM D-5017-91	2.8	3.6	2.8	3	
Branches /1000C in Backbone ASTM D-5017-91					
ATREF HD fraction (%)	72.2	67.6	74.5	72.1	72.3
Temperature Minimum (°C)	87	87.4	86.6	86	86
SCB portion	13.9	17.6	12.8	15.2	13.2
SCB portion minimum temperature (°C)	55	35	55	48	55
SCB distribution Mv	118808	117914	104429	100613	76229
ATREF Purge (%)	13.9	14.8	12.7	12.7	14.5
Purge Mv	99009	104622	85525	79988	63014
ATREF Overall Mv Average	116056	115947	102028	97994	74313
ATREF Dv viscosity - temperature slope (70°C -90°C region)	-0.0027	0.0063	0.00031	-0.00078	-0.0011

TABLE 6G. COMPARATIVE SAMPLE

SAMPLE NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Triple Detector Results					
Conventional GPC					
Mn	21660	29250	28640	22120	31000
Mw	196560	133280	170000	200480	186380
Mz	885000	453400	679700	827900	776200
Mw/Mn	9.1	4.6	5.9	9.1	6.0
Absolute GPC					
Mn	20500	29900	29900	21640	30733
Mw	199290	163170	191960	200750	194260
Mw (abs)/Mn abs	9.7	5.5	6.4	9.3	6.3
Mz(BB)	829000	558100	704000	790200	759200
Mz (abs)	811200	927600	867100	785600	865000
Mz+1 (BB)	1540300	1108400	1356800	1467100	1440300
Mz (abs)/Mw	4.1	5.7	4.5	3.9	4.5

TABLE 6H. COMPARATIVE SAMPLE

SAMPLE NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Plaque Properties					
PENT (2.4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	>13513 (on test)	>13478 (on test)	>13274 (on test)	12768 (discontinued)	12314 (discontinued)
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 2 mm thick samples (KJ/m2) Modified (2 mm) ASTM F-2231-02	204.9	193.4	206	193.4	204.9
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 3 mm thick samples (KJ/m2) ASTM F-2231-02					
Flexural Modulus (psi) @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	153800	141250	151000	144000	139300
SD	3650	2920	8520	6580	8540
Secant Modulus (psi) 2% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	101600	93150	101700	98000	95400
SD	1718	1400	1907	2626	2685
Secant Modulus (psi) 1% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	122200	112300	122000	117500	114300
SD	2093	1310	2660	3978	4062
Tensile Strength (PSI) ASTM D-638-03	5376	5310	5040	4980	5080
SD	134	150	412	140	395
% Elongation ASTM D-638-03	620	682	725	590	695
SD	54	37	35	80	50
Yield Strength (psi) ASTM D-638-03	2628	2330	2525	2438	2544
SD	115	48	59	27	52
Yield Strain (%) ASTM D-638-03	6.4	4.6	4.56	4.7	4.72
SD	5.3	0.09	0.23	0.17	0.38

TABLE 6I. COMPARATIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Burst Properties					
10**5 intercept at 23 C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	NA
10**5 intercept at 60 C, (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Failed	Failed	Failed	Failed	Failed
90 C validation test (690 psi Hoop stress for >3800 hours) PPI TR #3 Section F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA

NA = Not Applicable

TABLE 7A. COMPETITIVE SAMPLES

SAMPLE NO.	COM049	COM769
Type	Solvay - Fortiflex	Chevron Phillips
Info	K-38-20-160	TR-418Q
MI2 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.22	0.14
MI5 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	1.05	0.76
MI10 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	3.85	3.26
MI21 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	19.9	15.4
MFR (I21/I2) (P)	90.5	110
MFR (I21/I5) (P)	19.0	20.3
MFR (I10/I2) (P)	17.5	23.3
Density (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0.9422	0.9398
Additive analysis		
Irganox 1010 ppm		1312
Irgafos 168 ppm total		700
Irgafos 168 ppm Active		660
Irgafos 168 ppm Inactive		40
Percent Active I - 168		0.94
RMS-100 Viscosity MPa•S at 0.01 sec-1 shear rate	91500	116000
RMS-800 Viscosity MPa•S at 100 sec-1 shear rate		1870
G'/G" @ 0.01 sec-1 Shear Rate		0.63
G'/G" @ 0.1 sec-1 Shear Rate		0.68
Viscosity ratio 0.01/100 data		62
Rheotens melt strength (cN)	13	

TABLE 7B. COMPETITIVE SAMPLES cont.

SAMPLE NO.	COM049	COM769
DSC Melting Point (Deg C) ASTM D-3418-03	126.63	
Heat of Fusion (J/g) ASTM D-3418-03	181.5	
DSC Crystallization point (Deg C) ASTM D-3418-03	114.57	
Heat of Crystallization (J/g) ASTM D-3418-03	164.6	
DSC Induction Time (min) ASTM D-3350-05		
DSC Induction Temp (Deg C) ASTM D-3350-05		
C13 NMR Wt % Hexene ASTM D-5017-91	3.2	3.7
Branches /1000C in Backbone ASTM D-5017-91		
Atref HD fraction (%)	70.5	68.8
Temperature Minimum (C)	86	87
SCB portion	22.1	19
SCB portion minimimu temperature (C)	55	62
SCB distribution Mv	98970	130026
Aterf Purge (%)	7.4	12.2
Purge Mv	71715	93577
Atref Overall Mv Average	96953	125579
Atref Dv viscosity - temperature slope (70°C -90°C region)	0.04	0.018
Triple Detector Results		
Conventional GPC		
Mn	14900	10800
Mw		200000
Mz		1555000
Mw/Mn		18.5
Absolute GPC		
Mn		11000
Mw	145800	200500
Mw (abs)/Mn abs	9.79	18.6
Mz(BB)	713400	1533000
Mz (abs)	1480000	1482000
Mz+1 (BB)		3610000.0
Mz (abs)/Mw	4.89	7.4
Mw (abs)/Mw (GPC)		1.0

TABLE 7C. COMPETITIVE SAMPLES cont.

SAMPLE NO.	COM049	COM769
Plaque Properties		
PENT (2.4 MPa) Hrs ASTM D-1473-01	2890	8625
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 2 mm thick samples (KJ/m2) Modified (2 mm) ASTM F-2231-02	120	53
RCP Gc @ 23 C from PENT plaque milled to 3 mm thick samples (KJ/m2) ASTM F-2231-02		
Flexural Modulus (psi) @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03	130700	126000
SD		
Secant Modulus (psi) 2% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03		89400
SD		
Secant Modulus (psi) 1% @ 0.5 inches/min ASTM D-790-03		105000
SD		
Tensile Strength (PSI) ASTM D-638-03	4290	4425
SD		
% Elongation ASTM D-638-03	822	780
SD		
Yield Strength (psi) ASTM D-638-03	2633	2720
SD		
Yield Strain (%) ASTM D-638-03	7.1	
SD		
Burst Properties		
10**5 intercept at 23 C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>1260	>1260
10**5 intercept at 60 C, (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>960	>960
Hours on test at 60C		
90 C validation test (690 psi Hoop stress for >3800 hours) PPI TR #3 Section F.4.2.1		

Banbury Process Data

Each sample was prepared in a conventional two stage pilot plant pelletizing system as described in Table 8.

Table 8: Two Stage Pelletizing System Description

Item	Manufacturer	Model
Batch Mixer	Farrel	Banbury™ 1D Batch Mixer
Extruder	Farrel	8 inch by 4.5 inch dual diameter single screw extruder with a total L/D of 14.1:1 and with an 8.1:1 L/D enclosed section
Screen Changer	Kreyenborg	K-SWE-121
Pelletizer	Gala	Model 6 Underwater Pelletizing System

As described in Table 9 below, the batch mixer processing control parameters for each sample were based on a convention three phase mixing cycle. This table also describes the extruder, screen changer and pelletizing system processing control parameters.

Table 9: Processing Control Parameters

Item	Parameter	Description	Set Point
Banbury	Phase 1	Speed, rpm	100
		Control Method	Time
		Ram Raise Time, sec	60
	Phase 2	Speed, rpm	100
		Control Method	Temperature
		Ram Raise Temperature, C	110
	Phase 3	Speed, rpm	100
		Control Method	Temperature
		Drop Temperature, C	160
	Feed Conditions	Temperature	Ambient
		Oxygen, %	21
		Hand Charge	Yes
	Miscellaneous	Jacket Temperature	Neutral
		Rotor Temperature	Cooling
		Ram Pressure, psig	55
Extruder	Feed Hopper Temperature		Neutral
	Barrel Temperature		60 psig steam
	Screw Temperature		Neutral
	Transition Piece Temperatures, C		180
Screen Changer	Temperature, C		180
	Screen Pack		20/325/250/100/20
Die Plate	Temperature		200 psig steam

The processing conditions recorded, while processing each sample, are summarized in Table 10, and Banbury data is shown in Tables 11A and 11B. Polymer was formulated with one or more of the following additives: an Irganox stabilizer, calcium stearate, one or more Cyasorb additives, lead chromate, titanium dioxide, Dynamar additive.

Table 10; Two Stage Pelletizing Processing Conditions

Sample ID	C510 1-YL	C512 3-YL	I513 4-YL	I514 5-YL	I515 6YL	I516 7-YL	I517 8-YL
Extruder Speed, rpm	36	36	36	36	36	36	38
Extruder Current, amps	61	72	62	60	60	68	57
Extruder Discharge Temperature, °C	187	187	193	189	192	193	188
Extruder Discharge Pressure, psig	3327	3430	3850	3455	2825	3645	3286
Die Pressure, psig	2480	2453	2415	2322	2344	2429	2281

TABLE 11A. BANBURY DATA

Sample	C510 (1-YL)	C512 (3-YL)	I513 (4-YL)
Feed Temp., °C	Ambient	Ambient	Ambient
Oxygen Conc., %	21	21	21
Number of Phases	3	3	3
Phase 1			
Speed, rpm	100	100	100
Control Method	Time	Time	Time
Time, sec	60	60	60
Phase 2			
Speed, rpm	100	100	100
Control Method	Temp	Temp	Temp
Raise Temperature, °C	110	110	110
Phase 3			
Speed, rpm	100	100	100
Control Method	Temp	Temp	Temp
Drop Temperature, °C	160	160	160
Extruder			
Speed, rpm	36	36	36
Current, amps	61	72	62
Extruder Discharge Temperature, °C	187	187	193
Discharge Pressure, psig	3327	3430	3850
Die Pressure, psig	2480	2453	2415
Screen Pack	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20

TABLE 11B BANBURY DATA

Sample	I514 (5-YL)	I515 (6YL)	I516 (7-YL)	I517 (8-YL)
Feed Temp., °C	Ambient	Ambient	Ambient	Ambient
Oxygen Conc., %	21	21	21	21
Number of Phases	3	3	3	3
Phase 1				
Speed, rpm	100	100	100	100
Control Method	Time	Time	Time	Time
Time, sec	60	60	60	60
Phase 2				
Speed, rpm	100	100	100	100
Control Method	Temp	Temp	Temp	Temp
Raise Temperature, °C	110	110	110	110
Phase 3				
Speed, rpm	100	100	100	100
Control Method	Temp	Temp	Temp	Temp
Drop Temperature, °C	160	160	160	160
Extruder				
Speed, rpm	36	36	36	38
Current, amps	60	60	68	57
Extruder Discharge Temperature, °C	189	192	193	188
Discharge Pressure, psig	3455	2825	3645	3286
Die Pressure, psig	2322	2344	2429	2281
Screen Pack	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20

Scale-up Runs

Two scale-up polymerization (inventive examples) are shown in Tables 12A and 12B.

Table 12A

SAMPLE NO.	1A (First Reactor)	1B (Second Reactor)	2A (First Reactor)	2B (Second Reactor)
Type	0017 reduction		0017 reduction	
Temp. °C	80	95	80	95
Pressure (psig)	283	353	281	345
C2 Part. Pressure, psi	36.2	89.7	39.7	79.5
H2/C2 Molar Ratio	0.032	0.6	0.029	0.60
C6/C2 Molar Ratio	0.058	0.026	0.059	0.026
N2 Mol%	74.6	52.8	72.5	51.4
H2 Mol%	0.386	14.6	0.396	13.2
C4H4 Mol%	12.1	24.4	13.4	22.1
C2H6 Mol%	0.941	1.53	0.907	1.48
IC5 Mol%	10.77	5.94	11.93	10.91
C6H12 Mol%	0.7	0.632	0.79	0.571
Teal Flow (lbs/hr)	6.8	2.5	8.9	3.4
Production Rate, Mlb/hr	37.7	37	46.4	42.7
Catalyst Feed (lbs/hr)	12.2	-	15.9	-
TnHal Feed lb/hr)	1.23	-	1.60	-
TnHal/THF	17	-	17	-
C2 Feed (Mlbs/hr)	36.6	36.6	45.1	42.2
C6 Feed (lbs/hr)	1154	624	1413	738
H2 Feed (lbs/hr)	0.62	26.3	0.64	26.4
N2 Feed (lbs/hr)	201	26	278	31
IC5 Feed (lbs/hr)	941	0	1508	558
Bed Weight (Mlbs)	88.4	166	85.1	175
Upper FBD (lbs/ft^3)	13	15.4	12.9	16.5
Lower FBD (lbs/ft^3)	15.2	18.6	14.4	19.3
Bed Level (ft)	32.6	47.2	38.7	48.0

Table 12B

SAMPLE NO.	1A (First Reactor)	1B (Second Reactor)	2A (First Reactor)	2B (Second Reactor)
Residence Time (hr)	2.3	2.2	1.8	2.0
STY (lb/hr/ft^3)	6.5	4.2	7.8	4.7
SGV (ft/s)	1.69	2.03	1.72	1.83
Dewpoint (°C)	51.4	40.7	54.2	55.9
Inlet Temp. (°C)	40.9	56.9	39.2	51.9
Wt% Condensing	7.07	0	10.59	3.71
Split	0.504	0.496	0.521	0.479
C2 Split	0.5	0.5	0.516	0.484
Ti (ppmw)	2.57	1.25	3.11	1.65
Al/Ti	73.8	74.5	61.0	62.3
Melt Index (I5)		0.66		0.65
Flow Index (I21)	0.57	10.14	0.55	10.10
MFR (I21/I5)		15.4		15.5
Density (g/cc)	0.9243	0.9392	0.9248	0.9396

Preparation of Catalyst Precursor

A titanium trichloride catalyst precursor was prepared in an approximately 7,500 liter glass lined vessel, equipped with pressure and temperature control, and a turbine agitator. A nitrogen atmosphere (< 5 ppm H_2O) was maintained at all times. Tetrahydrofuran (10,500 lbs, 4,800 kg, < 400 ppm H_2O) were added to the vessel. The tetrahydrofuran was recovered from a closed cycle dryer, and contained approximately 0.1 percent Mg and 0.3 percent Ti. An "11 percent THF solution" of triethylaluminum was added to scavenge residual water. The reactor contents were heated to 40°C, and 13.7 lbs (6 kg) of granular magnesium metal (particle size 0.1-4 mm) was added, followed by 214.5 lbs (97.3 kg) of titanium tetrachloride added over a period of one-half hour.

The mixture was continuously agitated. The exotherm resulting from the addition of titanium tetrachloride causes the temperature of the mixture to rise to approximately 44°C. The temperature was then raised to 70°C and held at that temperature for approximately four hours, then cooled to 50°C. At the end of this time, 522 pounds (238 kg) of magnesium dichloride were added, and heating initiated to raise

the temperature to 70°C. The mixture was held at this temperature for another five hours, then cooled to 35°C, and filtered through a 100 mesh (150 μm) filter to remove solids.

Fumed silica (CAB-O-SIL™ TS-610, manufactured by the Cabot Corporation) (811 lbs, 368 kg)was added to the above precursor solution over a period of one hour. The mixture was stirred by means of a turbine agitator during this time and for 4 hours thereafter to thoroughly disperse the silica. The temperature of the mixture was held at 40°C throughout this period, and a dry nitrogen atmosphere was maintained at all times. The resulting slurry was spray dried using an 8-foot diameter closed cycle spray dryer, equipped with a rotary atomizer. The rotary atomizer was adjusted to give catalyst particles with a D50 on the order of 20-30 μm. The scrubber section of the spray dryer was maintained at approximately +5 to -5°C.

Nitrogen gas was introduced into the spray dryer at an inlet temperature of 140 to 165°C, and was circulated at a rate of approximately 1000-1800 kg/hour. The catalyst slurry was fed to the spray dryer at a temperature of about 35°C, and a rate of 65-150 kg/hour, or sufficient to yield an outlet gas temperature in the range of 100-125°C. The atomization pressure was maintained at slightly above atmospheric. The resulting catalyst particles are mixed with mineral oil (Kaydol™ 350, available from Witco Corporation), under a nitrogen atmosphere, in a 400 liter glass lined vessel, equipped with a turbine agitator to form a slurry containing approximately 28 percent of the catalyst precursor.

Catalyst Precursor Partial Pre-activation

The mineral oil slurry of precursor was partially activated (0017 reduction) by contact at room temperature with an appropriate amount of a 50 percent mineral oil solution of tri-n-hexyl aluminum (TNHA). The catalyst precursor slurry was pre-contacted with the activator, and fed through a Kenics mixer to provide mixing prior to feeding to the reactor.

Polymerization

As shown in Tables 12A and 12B, ethylene was copolymerized with 1-hexene in two fluidized bed reactors. Each polymerization is continuously conducted, after equilibrium was reached, under the respective conditions, as set forth in Tables 12A and 12B. Polymerization was initiated in the first reactor by continuously feeding the catalyst (Ziegler/Natta catalyst) and cocatalyst (trialkyl aluminum (triethyl aluminum or TEAL)) into a fluidized bed of polyethylene granules, together with ethylene, 1-hexene and hydrogen. The resulting copolymer, mixed with active catalyst, was withdrawn from the first reactor, and transferred to the second reactor, using second reactor gas as a transfer medium. The second reactor also contained a fluidized bed of polyethylene granules. Ethylene, 1-hexene, and hydrogen were introduced into the second reactor, where the gases come into contact with the polymer and catalyst from the first reactor. Inert gases, nitrogen and isopentane, make up the remaining pressure in both the first and second reactors. In the second reactor, the cocatalyst was again introduced. The final product blend was continuously removed. In the second scale-up run, the second reactor (2B) was operated in condensing mode. This resulted in an improvement in reactor operation through a significant reduction in the level of static build-up in the reactor, and a reduction in the tendency for resin to be drawn toward the reactor walls.

Measurement of the Interior Surface of Pipes made from Inventive Composition and Competitive Resin

2D Stylus Profilometry of Polyethylene 4 inch SDR 11.5 Pipe

Two pipes, Pipe 1 and Pipe 3, were examined by 2D Stylus Profilometry.

Pipe 3 was formed from an inventive composition.

Pipe 1 was formed from COM 769.

Profilometry was obtained on a KLA-Tencor P-15 stylus profilometer, using a "2 um radius" diamond tip (60 degree cone) and a load of 0.5 milligrams. Pipe samples were cut approximately one inch wide and affixed to glass slides using clay.

The 2D line profiles were collected as a sequence, and aligned perpendicular to the extrusion direction. Another set of 2D line profiles were collected with orientation in parallel to the extrusion direction. Ten (10) "5 mm lines" were spaced 0.5 mm apart.

Each line consisted of 1250 points, sampled at a 50 hz sample rate, and a 200 um per second scan speed. The line data was collected using an "800 um wavelength" cut off filter. The raw line data were partitioned into two profiles – one for roughness and one for waviness. Three of these 2D line regions were collected on each pipe section, one in the center and two near each edge.

The ten (10) roughness profiles were analyzed using algorithms (ANSI/ASME B46.1-1985, Surface Texture, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1985) provided by the software resident on the Tencor P-15 (v6.41).

A schematic of the data collection is shown in Figure 29. Two representative line scans are shown in Figure 30. These scans were selected since they were closest to the mean value of the 60 traces. Pipe 1 is obviously rougher, with more frequent features and a higher surface area.

The average perpendicular profilometry results are shown in Tables 13 and 14. As shown in these tables, Pipe 1 (sample 1) is five to six times rougher than Pipe 3 (Sample 3).

Table 13: Perpendicular Profilometry Results

SAMPLE 1			
Average (um)	Ra	Rq	Rz
Mean	16.9	21.0	88.0
SD	1.8	2.1	8.3
Min	14.2	18.2	77.4
Max	20.2	24.6	103.5
Range	6.0	10.9	45.0

Ra = arithmetic average deviation of the absolute values of the roughness profile from the mean line or centerline. Also know as the centerline average roughness (CLA). The centerline divides profiles, such that all areas above it equal all areas below it.
Rq = the root-mean-square or geometric average deviation of the roughness profile from the mean line measured in the sampling length.
Rz = the average height difference between the five highest and the five deepest valleys, within the sampling length, measured from a line parallel to the mean line.

Table 14: Perpendicular Profilometry Results

SAMPLE 3			
Average (um)	Ra	Rq	Rz
Mean	3.1	3.7	19.2
SD	0.2	0.2	1.5
Min	2.9	3.5	17.4
Max	3.4	4.2	22.2
Range	0.5	1.6	8.7

Representative line scans parallel to the MD are shown in Figure 31. These lines were closest to the mean values of the 60 traces. Pipe 1 is again rougher, with frequent features and higher surface area. The average parallel profilometry results from all 60 line measurements on each pipe type are shown in Tables 15 and 16.

Table 15: Parallel Profilometry Results

SAMPLE 1			
Average (um)	Ra	Rq	Rz
Mean	19.1	23.8	99.2
SD	1.7	2.1	8.2
Min	16.2	20.4	87.3
Max	21.5	27.0	112.4
Range	5.3	11.7	44.7

Table 16: Parallel Profilometry Results

SAMPLE 3			
Average (um)	Ra	Rq	Rz
Mean	1.2	1.8	9.1
SD	0.2	0.8	3.4
Min	1.0	1.3	6.7
Max	1.7	4.0	17.7
Range	0.7	3.0	13.0

Pipe 3 has a much smoother interior surface compared to Pipe 1. The roughness of Pipe 3 is anisotropic, with a perpendicular to parallel roughness ratio of about 2.3, as compared to a ratio of 0.9 for Pipe 1.

In Transport Phenomena, Bird, R. B., Stewart, W. E., and Lightfoot, E. N., 1960, chapter 6, edition by John Wiley and Sons, there is a discussion on transport phenomena and the "friction factor". It is shown that the pressure drop is proportional to the friction factor. In turbulent flows, higher pressure drops are required for a given flow rate as the pipes become more rough. Also, in Perry's Chemical Engineering Handbook, Perry, Chilton, Kirkpatrick, Fourth Edition, Chapter 5, pages 5-19 to 5-24, published in 1963 by McGraw Hill Inc., the same dependency occurs for turbulent flows. For incompressible fluids, the "Fanning Friction Factor" is a function of the Reynolds number and the roughness of the channel inside surface, and methods to calculate pressure drop are provided. The same is true for compressible fluids. Thus, pipes with smoother interior surfaces are preferred in these situations.

The inventive compositions give pipes with smoother surfaces, and thus have utility in the field whether incompressible or compressible fluids are conveyed.

Pipe Coating

High Density Polyethylene (HDPE) has been used as topcoats for steel pipe coating for many years. The topcoat is the external layer of a typical 3-layer system composed on an epoxy layer adjacent to the steel pipe, a polyethylene with some functional groups used as an adhesive between the epoxy and the external layer that is typically a high density polyethylene. The thickness of each layer varies based on the type of material and applications, but is typically 50 to 75 microns for the epoxy, 125 to 150 microns for the adhesive and 500 microns to several millimeters for HDPE. The HDPE layer thickness is selected to withstand environmental conditions, especially during transportation and installation. The role of HDPE is to provide chemical and moisture barrier, mechanical protection and weather resistance. Harsher environmental conditions with extreme temperatures require HDPE that can perform in a temperature range of -50°C to +40°C. The requirements are especially needed for very cold temperatures (-50°C).

A inventive composition was tested for Charpy Impact resistance (ISO 179) over a temperature range of -40°C to +20°C to evaluate its impact versus commonly HDPE resins used by the steel pipe coating industry.

The inventive bimodal polyethylene resin, D2-4, had a melt index of 0.20 dg/min (by ASTM D1238;190°C, 2.16 kg) and a density of 0.941 g/cc (ASTM D792 or ASTM D1505). Polymerization processes are shown in Tables 12A and 12B. The ATREF features of this resin are shown in Table 17 below. Additional property features of the resin are shown in Tables 18A and B.

Table 17: ATREF Features of D2-4

ATREF HD fraction (%)	75.2
Temperature Minimum (°C)	86
SCB portion	13.7
SCB portion minimum temperature (°C)	45
SCB distribution Mv	162200
Aterf Purge (%)	11.1
Purge Mv	153400
ATREF Overall Mv Average	161200
ATREF Dv viscosity - temperature slope (70 -90°C region)	-0.012

Table 18A: Resin Properties

Basic Property Data	ASTM Test		CSA Z245.1 Requirements	D2-4
Resin Type			MDPE	MDPE
MI2	D-1238	g/10 min	0.1 – 1.0	0.17
MI5	D-1238	g/10 min		0.63
MI10	D-1238	g/10 min		2.2
MI21	D-1238	g/10 min		10.7
MI21/MI2				62.9
MI21-MI5				17.0
MI10/MI2				12.9
Density (ASTM)	D-792	g/cc		0.9406
		Corrected	0.925 – 0.940	0.9393
Flexural Modulus @ 5 %	D-790	psi		138000
Secant Modlus @ 2%	D-790	psi		95000
Secant Modulus @ 1%	D-790	psi		113500
Tensile Strength @ Break	D-638	psi		5040
% Elongation @ break	D-638		> 600	950
Yield Strength	D-638	psi	>1800	2930
% Elongation @ yield	D-638			7.1
Vicat	D-1525	Deg C	110	124.3 SD = 0.59
Hardness	D2240	Shore D	50	63.7 SD = 0.59
Brittleness Temperature	D-746	Degrees C	.> -70	< - 76
ESCR	D-1693 Cond B	F50 hours		> 1727 hours
ESCR	D-1693 Cond C	F50 Hours	> 300	> 1344 hours
PENT	F-1473	Hours		> 5838 still testing
RCP*	ISO 13477	Deg C		Tc** = -1 at 6 bar internal pressure
Irganox 1010		ppm		1500
Irgafos 168		ppm		1500
UV 3529		ppm		1670
UV 531		ppm		560

*RCP = Rapid Crack Propagation on 8 inch SDR 11 pipe, seized according to ASTM D-2513, and tested in accordance with ISO 13477-1997.

**Tc = Critical temperature at 6 bar internal pressure, as defined in ISO 13477

5

Table 18B: Resin Properties

Basic Property Data	ASTM Test		CSA Z245.1 Requirements	D2-4
Resin Type			MDPE	MDPE
Conventional GPC Data				
Mn				25000
Mw				197000
Mw/Mn				7.9
Mz				865000
Absolute GPC Data				
Mn				24500
Mw				222000
Mw/Mn				9.1
Mz(BB)				1114000
Mz(abs)				1461000
Mz+1 (BB)				2513000
Mz/Mw				6.58
g'				0.986
DMS Viscosity				
0.01585 Sec-1		Pa-s		57300
0.1 Sec-1		Pa-s		40000
100 sec-1		Pa-s		2028
Ratio 0.01585/100		Pa-s		28.2
Ratio 0.1/100		Pa-s		19.7
DSC				
Melting Point (°C)				127.7
Enthalpy (J/g)				184.7
Crystallization Point (°C)				116
Enthalpy (J/g)				183.9
OIT @ 210 (°C)				>100 minutes
OIT @ 220 (°C)			10 minutes	10.5 minutes
Thermal Stability (need >220 (°C)	ASTM D-3350			248.6

Charpy Impact Resistance test (ISO 179) for a temperature range of -40°C to +23°C for the inventive resin, as discussed above, and for five comparative resins. Samples A, B, C and D represent the commercial HDPE resins, typically sold for pipe topcoats. Some of the commercial resins were unimodal and some were bimodal. Dog bones were injection-molded according to procedure in ISO 179, and the Charpy Impact Resistance was measured from +23°C to -40°C, at 20°C intervals, on five dog bone specimens. XD-66 is a bimodal polyethylene resin made using a Z/N catalysts, gas phase technology process, and had a melt index (I2.16) of 0.3 and a density of 0.954 g/cc. The results are shown in Tables 19A and 19B.

Table 19A: Resin Properties

	Sample A *	Sample B	Sample C	Sample D *	D2-4	XD-66
Density (g/cc)	9.52*	0.944	0.947	0.949	0.940	0.954
MFI (g/10 min@190°C	0.5	0.35	0.28	0.3	0.15	0.28
Tensile Strength@23°C (MPa)	18.3	19	20	20	17	22
Elongation@break 23°C (%)	844	860	867	850	756	689
Tensile Strength@yield -50°C (MPa)	35	33	39	37	34	43
Elongation@break -50°C (%)	90	127	56	100	116	27
Charpy @ 23C (kJ/m2)	78	47.4	39.1	28	125.4	67.8
Standard Deviation (kJ/m2)	1.7	1.8	1.6	0.7	1.6	1.6
Standard Deviation (%)	2.2	3.8	4.1	2.5	1.3	2.4
Charpy @ 0C (kJ/m2)	61	25.2	25.2	14.4	130.6	49
Standard Deviation (kJ/m2)	1.3	1.2	2.5	0.8	6.1	3.6

Charpy Impact Test ISO 179. *Samples were precompounded with black. Note: compound 7% of black masterbatch in the natural samples for sample preparation. Final carbon content: 2-2.5 wt%

Table 19B: Resin Properties

	Sample A*	Sample B	Sample C	Sample D*	D2-4	XD-66
Charpy @ -10C (kJ/m2)					93.3	39.3
Standard Deviation (KJ/m2)					4.8	3.1
Standard Deviation (%)					5.1	7.9.
Charpy @ -20 C (kJ/m2)	42	16.9	15.1	10.3	77.3	24.5
Standard Deviation (kJ/m2)	2.5	1.3	0.5	0.4	6.1	1.6
Standard Deviation (%)	5.9	7.7	3.3	3.9	7.9	6.5
Charpy @ -30 C (kJ/m2)					68.4	21
Standard Deviation (kJ/m2)					1.7	4.5
Standard Deviation (%)					2.5	21.4
Charpy @ -40 C (kJ/m2)	8	8.5	9.9	8	64.1	13.2
Standard Deviation (kJ/m2)	1.1	1.9	0.5	1	3.9	0.7
Standard Deviation (%)	13.8	22.3	5.1	12.5	6.1	5.3

Charpy Impact Test ISO 179. *Samples were precompounded with black. Note: compound 7% of black masterbatch in the natural samples for sample preparation. Final carbon content: 2-2.5 wt%

5

The Charpy Impact numbers of test specimens formed from the inventive composition were greater by 60% or more, as compared to those of a typical HDPE resin, over the whole range of temperature studied. Results are also shown in Figure 33, in which the upper profile is D2-4, and lower profiles are the comparative samples.

What is claimed is:

Claim 1: A composition, comprising a blend, wherein said blend comprises a high molecular weight ethylene-based interpolymer and a low molecular weight ethylene-based interpolymer, and

wherein the high molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear or a homogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.922 g/cc to 0.929 g/cc, and a high load melt index (I21) from 0.2 g/10 min to 1.0 g/10 min, and

wherein the low molecular weight ethylene-based interpolymer is heterogeneously branched linear or a homogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.940 g/cc to 0.955 g/cc, and a melt index (I2) from 6 g/10 min to 50 g/10 min; and

wherein the blend has a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and has a coefficient of viscosity average molecular weight (CMv) less than -0.0032 in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of elution temperatures from 70°C to 90°C, and wherein Mv is the viscosity average molecular weight.

Claim 2: The composition of Claim 1, wherein the high molecular weight ethylene interpolymer has a density from 0.9229 g/cc to 0.9271 g/cc.

Claim 3: The composition of Claim 1, wherein the CMv is less than -0.0036.

Claim 4: The composition of Claim 1, wherein the composition has a density from 0.930 g/cc to 0.945 g/cc.

Claim 5: The composition of Claim 1, wherein the high molecular weight ethylene-based interpolymer is present in an amount from 45 to 55 weight percent, based on the sum weight of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer.

Claim 6: The composition of Claim 1, wherein the composition has a melt index, I2, from 0.05 g/10 min to 0.5 g/10 min.

Claim 7: The composition of Claim 1, wherein the composition has an I21/I2 ratio from 30 to 80.

Claim 8: The composition of Claim 1, wherein the blend is an in-situ blend.

Claim 9: The composition of Claim 1, wherein the high molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear interpolymer.

Claim 10: The composition of Claim 1, wherein the low molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear interpolymer.

Claim 11: The composition of Claim 1, wherein the blend has less than 0.5 vinyls/1000 carbon.

Claim 12: The composition of Claim 1, wherein the high molecular weight component has a g' value of one or greater.

Claim 13: The composition of Claim 1, wherein the high molecular weight ethylene-based interpolymer is an ethylene/α-olefin interpolymer.

Claim 14: The composition of Claim 13, wherein the α-olefin is selected from the group consisting of C3 to C10 α-olefins.

Claim 15: The composition of Claim 14, wherein the α-olefin is selected from the group consisting propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene and 1-decene.

Claim 16: The composition of Claim 1, wherein the low molecular weight ethylene-based interpolymer is an ethylene/α-olefin interpolymer

Claim 17: The composition of Claim 16, wherein the α-olefin is selected from the group consisting of C3 to C10 α-olefins.

Claim 18: The composition of Claim 17, wherein the α-olefin is selected from the group consisting propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene and 1-decene.

Claim 19: The composition of Claim 1, further comprising one or more additives.

Claim 20: The composition of Claim 19, wherein the one or more additives are selected from the group consisting of hindered amines, hindered phenols, metal deactivators, UV absorbers, phosphites, acid neutralizers, processing aids, and combinations thereof.

Claim 21: The composition of Claim 19, wherein the one or more additives are selected from the group consisting of Cyasorb 3529 , Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330 , Irganox MD1024, Irgafos 168, calcium stearate, Dynamar FX 5911, and combinations thereof.

Claim 22: The composition of Claim 19, wherein the one or more additives are selected from the group consisting of Cyasorb 3529 , Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330 , Irganox MD1024, Doverphos 9228, calcium stearate, Dynamar FX 5911, and combination thereof.

Claim 23: The composition of Claim 19, wherein the one or more additives are selected from the group consisting of UV N30, Irganox 1330 , Doverphos 9228, Irganox MD1024, HO3, calcium stearate, Dynamar FX 5911, and combinations thereof.

Claim 24: An article comprising at least one component formed from the composition of Claim 1.

Claim 25: The article of Claim 24, wherein the article has a Charpy Impact, at 23°C, greater than, or equal to, 80 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000).

Claim 26: The article of Claim 24, wherein the article meets all the requirements of CSA Z245.1, and has a Charpy Impact, at 23°C, greater than, or equal to, 80 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000).

Claim 27: The article of Claim 24, wherein the article is a blow molded article.

Claim 28: The article of Claim 24, wherein the article is an injection molded article.

Claim 29: The article of Claim 24, wherein the article is a geomembrane.

Claim 30: The article of Claim 24, wherein the article has a PENT greater than 1000 hours.

Claim 31: The article of Claim 24, wherein the article has a PENT greater than 3000 hours.

Claim 32: The article of Claim 24, wherein the article has a PENT greater than 5000 hours.

Claim 33: The article of Claim 24, wherein the article has a PENT greater than 9000 hours.

Claim 34: A pipe comprising at least one component formed from the composition of Claims 1.

Claim 35: The pipe of Claim 34, wherein the pipe is an 8 inch SDR 11 pipe, sized according to ASTM D-2513-07, and has a rapid crack propagation critical temperature, Tc, less than 0°C, at a 6 bar internal pressure, in accordance with ISO method 13477.

Claim 36: The pipe of Claim 34, wherein the pipe is an 8 inch SDR 11 pipe, sized according to ASTM D-2513-07, and has a rapid crack propagation critical temperature, Tc, less than 5°C, at a 6 bar internal pressure, in accordance with ISO method 13477.

Claim 37: The pipe of Claim 34, wherein the pipe has an average perpendicular profilometry Ra value less than 10.

Claim 38: The pipe of Claim 37, wherein the pipe has an average parallel profilometry Ra value less than 10.

Claim 39: The pipe of Claim 34, wherein the pipe has a 60°C Burst Performance that meets the 1000 psi hydrostatic design basis, in accordance with ASTM D-2837-04.

Claim 40: The pipe of Claim 34, wherein the pipe has a 60°C Burst Performance that meets the 1000 psi hydrostatic design basis, in accordance with ASTM D-2837-04, and wherein the pipe passes the primary 60°C burst validation test protocol as per PPI TR#3, section F.4.1.2 (2003 version), and has maintained burst performance at 90°C and 690 psi hoop stress, for over 3800 hours, without failure.

Claim 41: The pipe of Claim 34, wherein the pipe is colored with one or more colors selected from the group consisting of white, yellow, orange, tan and black.

Claim 42: The pipe of Claim 34, wherein the pipe is colored with black with yellow markings, or with one or more tan stripes.

Claim 43: The pipe of Claim 34, wherein the pipe is a "domestic-use" pipe.

Claim 44: The pipe of Claim 43, wherein the pipe is a used for plumbing purposes.

Claim 45: The pipe of Claim 34, wherein the pipe is a natural gas pipe.

Claim 46: The pipe of Claim 45, wherein pipe is colored with at least one color selected from the group consisting white, yellow, orange, tan or black with yellow, orange, tan stripes, and combinations thereof.

Claim 47: The pipe of Claim 34, wherein the pipe is an 8 inch SDR 11 pipe, sized according to ASTM D-2513-07, and has a rapid crack propagation critical temperature, Tc, less than 0°C, at a 6 bar internal pressure, in accordance with ISO method 13477, and wherein the pipe has a 60°C Burst Performance that meets the 1000 psi hydrostatic design basis, in accordance with ASTM D-2837-04, and wherein the pipe passes the primary 60°C burst validation test protocol as per PPI TR#3, section F.4.1.2 (2003 version), and has maintained burst performance at 90°C and 690 psi hoop stress, for over 3800 hours, without failure.

Claim 48: A coating formed from the composition of any of Claims 1-23.

Claim 49: The coating of Claim 48, wherein the coating is a pipe coating.

Claim 50: The coating of Claim 49, wherein the coating is a top coat for a steel pipe.

Claim 51: The coating of Claim 48, wherein the composition has a Charpy impact at 23°C greater than, or equal to, 80 kJ/m^2 as determined by ISO 179 (version 2000).

Claim 52: The coating of Claim 48, wherein the composition has a Charpy impact at 0°C greater than, or equal to, 70 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000).

Claim 53: The coating of Claim 48, wherein the composition has a Charpy impact at -20°C greater than, or equal to, 50 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000).

Claim 54: The coating of Claim 48, wherein the composition has a Charpy impact at -40°C greater than, or equal to, 20 kJ/m^2, as determined by ISO 179 (version 2000).

Claim 55: A method of preparing a composition, comprising a blend, wherein said blend comprises a high molecular weight ethylene-based interpolymer and a low molecular weight ethylene-based interpolymer, said method comprising:

a) polymerizing either the high molecular weight ethylene-based interpolymer, or the low molecular weight ethylene-based interpolymer, in a first reactor, in the presence of a Ziegler-Natta catalyst system, to form a first interpolymer product;

b) transferring the first interpolymer product to another reactor; and

c) polymerizing, in the other reactor, the ethylene-based interpolymer that was not produced in the first reactor, in the presence of the Ziegler-Natta catalyst system; and

wherein the high molecular weight ethylene-based interpolymer is a heterogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.922 g/cc to 0.929 g/cc, and a high load melt index (I21) from 0.2 g/10 min to 1.0 g/10 min, and

wherein the low molecular weight ethylene-based interpolymer is heterogeneously branched linear ethylene-based interpolymer, and has a density from 0.940 g/cc to 0.955 g/cc, and a melt index (I2) from 6 g/10 min to 50 g/10 min; and

wherein the blend has a single peak in an ATREF profile eluting above 30°C, and has a coefficient of viscosity average molecular weight (CMv) less than -0.0032 in the log(calculated Mv) versus elution temperature, said CMv calculated in the range of elution temperatures from 70°C to 90°C, and wherein Mv is the viscosity average molecular weight.

Claim 56: The method of Claim 55, wherein the polymerizations take place in at least two reactors.

Claim 57: The method of Claim 55, wherein the polymerizations take place in two reactors.

Claim 58: The method of Claim 55, wherein at least one reactor is a gas phase reactor.

Claim 59: The method of Claim 55, wherein the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in a gas phase polymerization.

Claim 60: The method of Claim 55, wherein the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in a slurry polymerization.

Claim 61: The method of Claim 55, wherein the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer each takes place in a gas phase reactor, and wherein the reactors are operated in series.

Claim 62: The method of Claim 61, wherein no catalyst is added to the second reactor.

Claim 63: The method of Claim 55, wherein the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in a gas phase/slurry polymerization combination.

Claim 64: The method of Claim 55, wherein the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer of takes place in the presence of a Ziegler/Natta catalyst.

Claim 65: The method of Claim 55, wherein the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in the presence of a metallocene catalyst.

Claim 66: The method of Claim 55, wherein the polymerization of the high molecular weight ethylene-based interpolymer and/or the low molecular weight ethylene-based interpolymer takes place in the presence of a metal compound selected from the group consisting of vanadium metal compound, zirconium metal compound, hafnium metal compound and titanium metal compound.

Claim 67: The method of Claim 55, wherein the gas phase polymerization takes place in the presence of an induced condensing agent, and wherein the dew point of the cycle gas is less than the inlet temperature of the recycle gas.

Claim 68: The method of Claim 67, wherein the induced condensing agent is isopentane or hexane.

Claim 69: A method of preparing the composition of Claim 1, said method comprising polymerizing the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer in one reactor, and in the presence of two Ziegler-Natta catalyst systems.

Claim 70: A method of preparing the composition of Claim 1, said method comprising:

a) polymerizing the high molecular weight ethylene-based interpolymer and the low molecular weight ethylene-based interpolymer in a first reactor, and in the presence of two Ziegler-Natta catalyst systems to form a first polymer product;

b) transferring the first polymer product to a second reactor; and

c) polymerizing further the first polymer product in the second reactor.

Claim 71: A method of preparing the composition of Claim 1, said method comprising:

a) polymerizing the high molecular weight ethylene-based interpolymer or the low molecular weight ethylene-based interpolymer in a first reactor, and in the presence of a first Ziegler-Natta catalyst system, to form a first polymer product;

b) transferring the first interpolymer product to a second reactor; and

FIG. 1

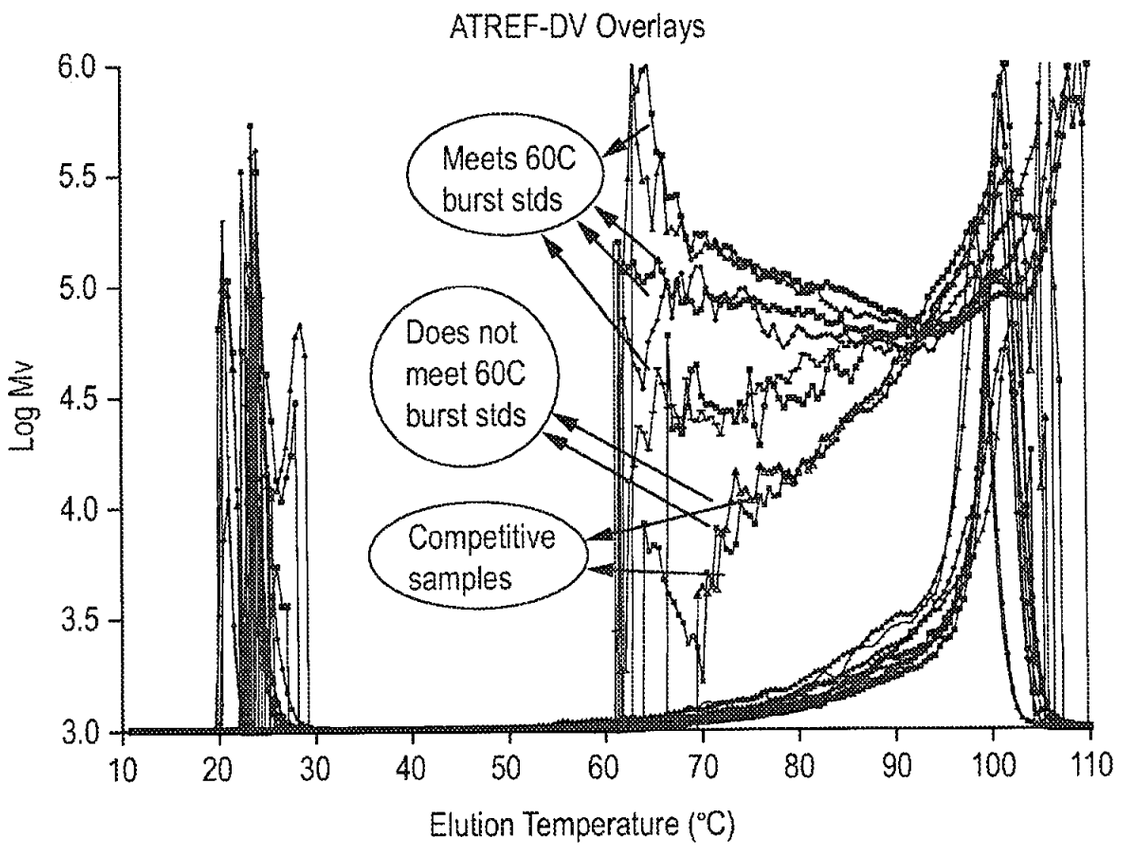

ATREF-DV Overlays
Meets 60C burst stds
Does not meet 60C burst stds
Competitive samples
Log Mv
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
Elution Temperature (°C)

FIG. 2

Sample I513

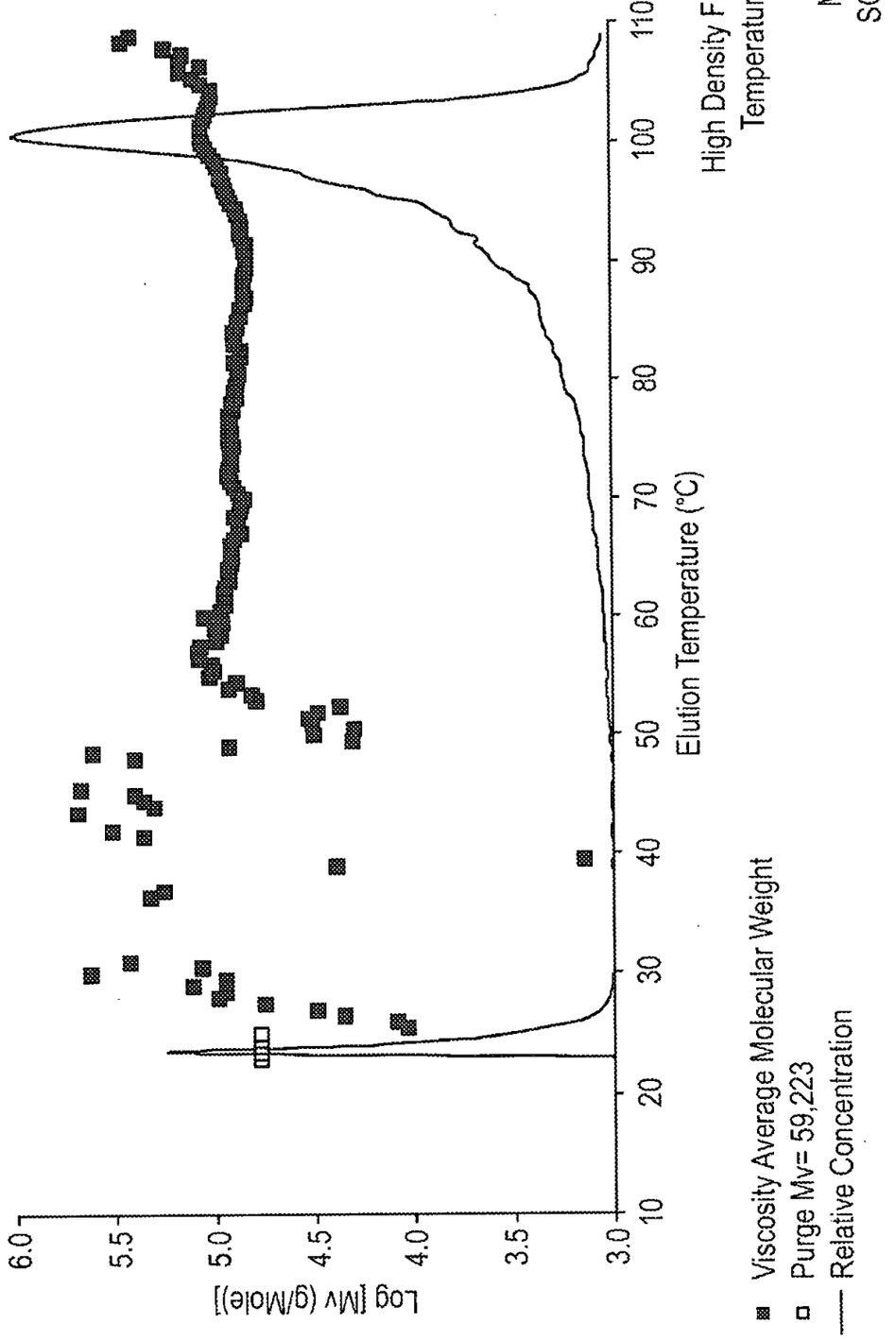


FIG. 3

Sample I514

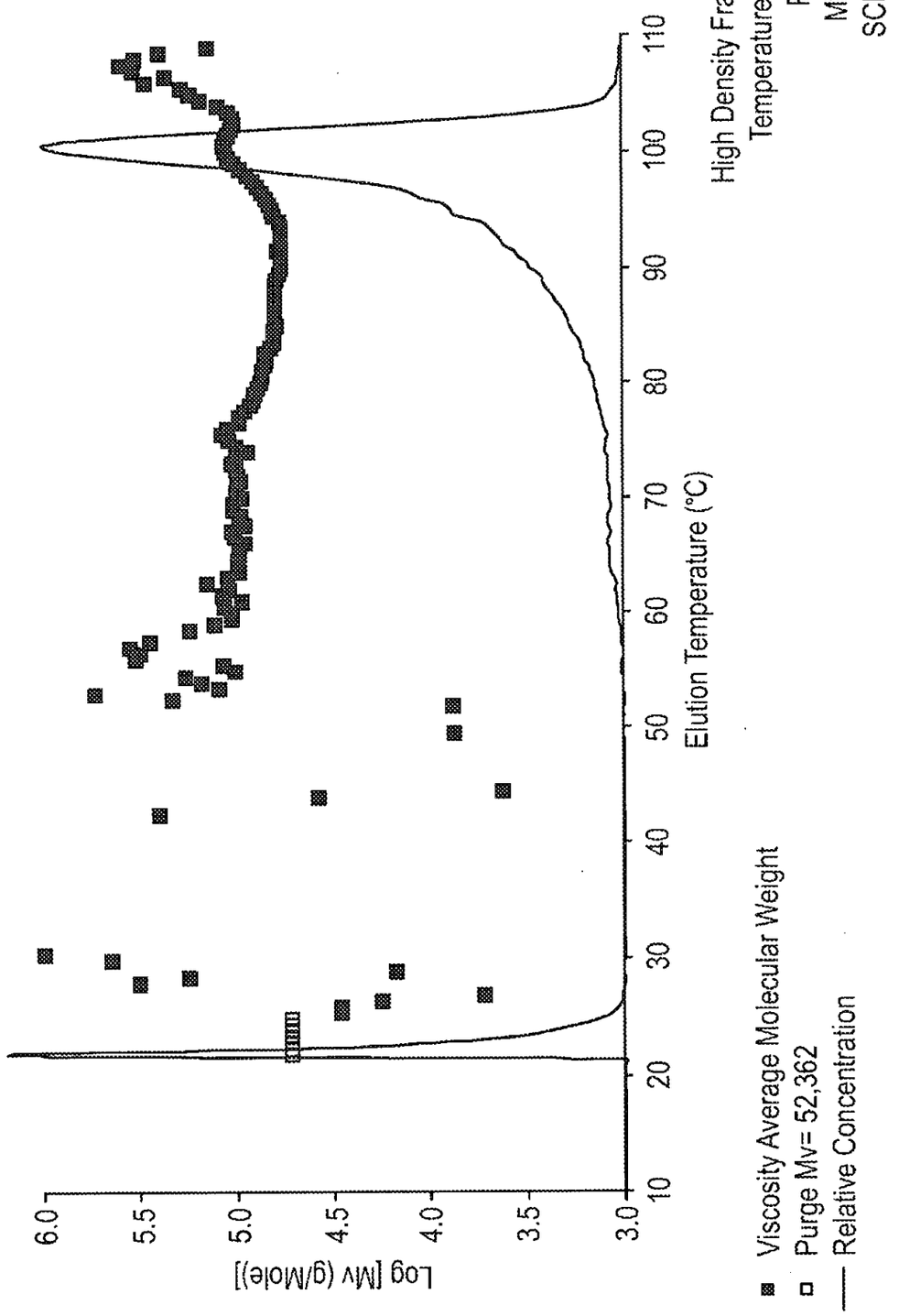


FIG. 4

Sample I515

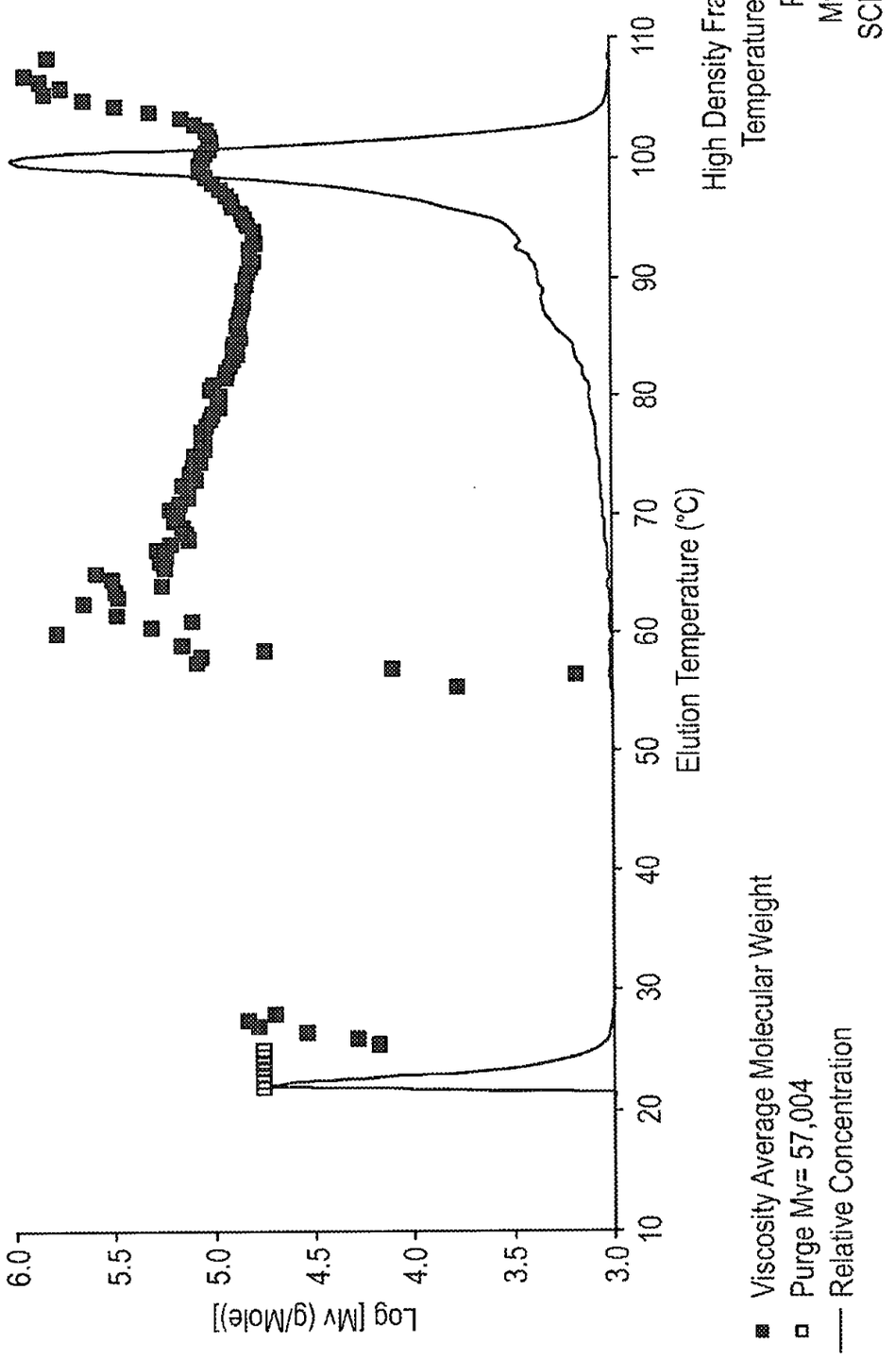


FIG. 5
Sample I516

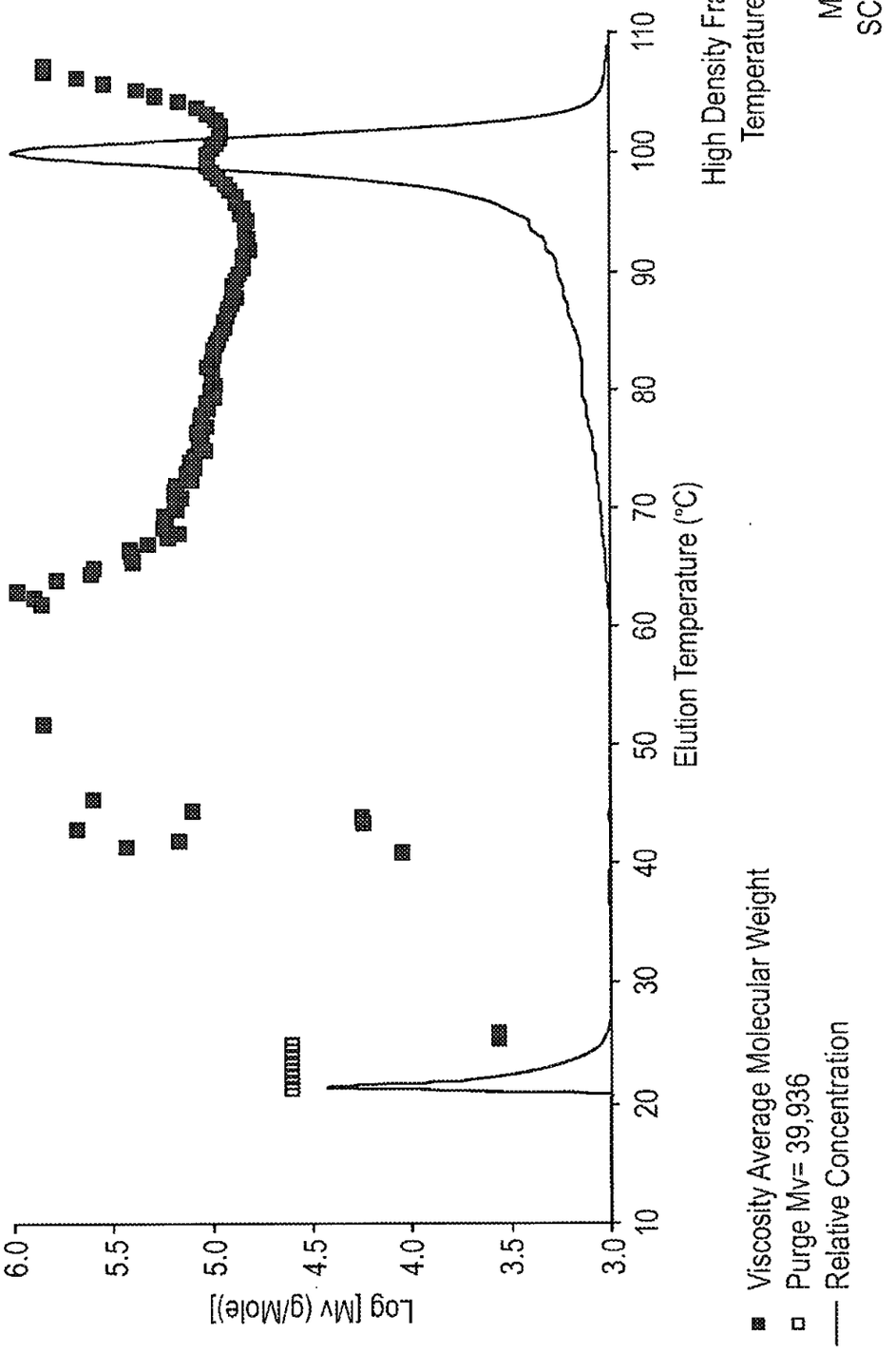


FIG. 6

Sample I517

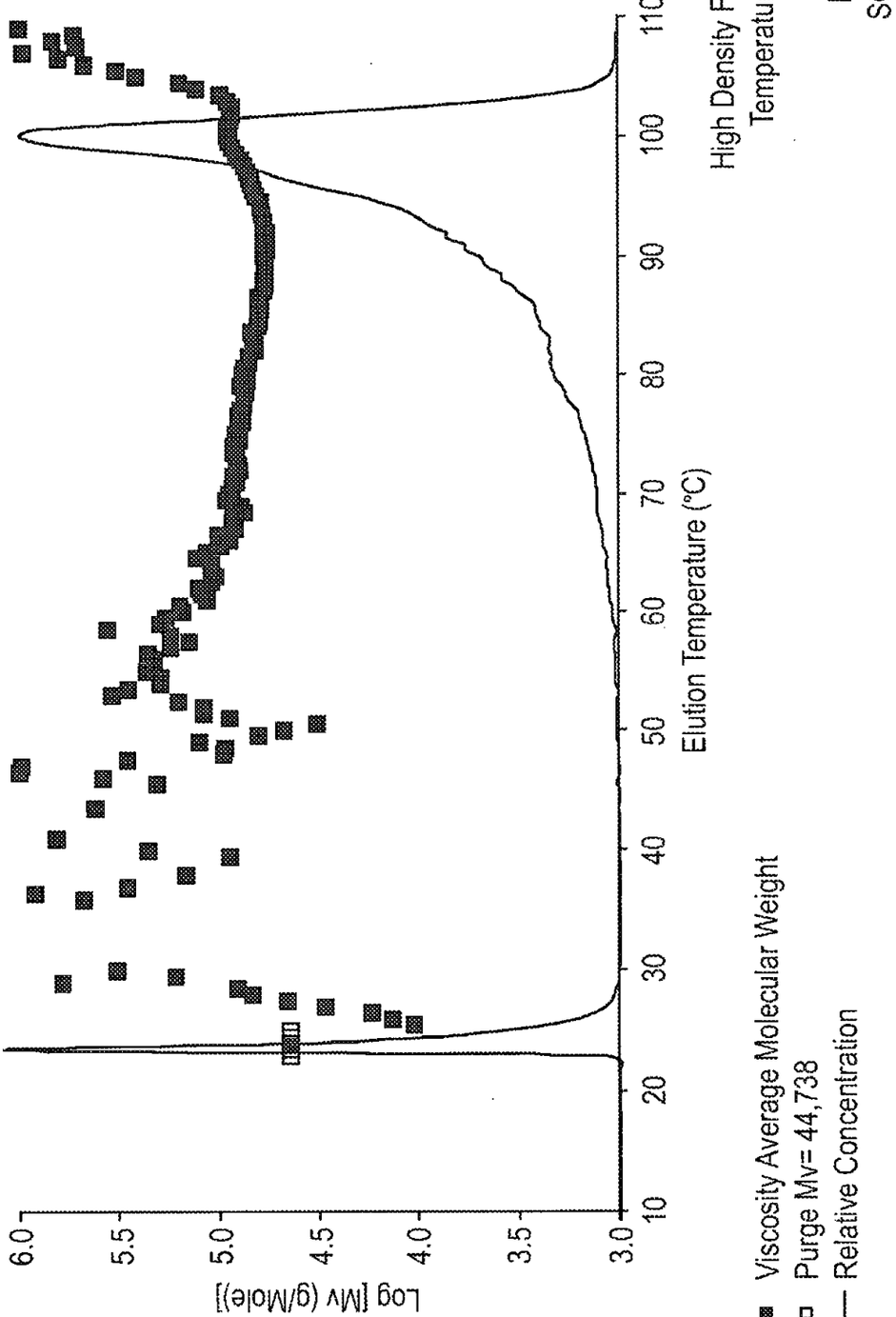


FIG. 7

Sample I922

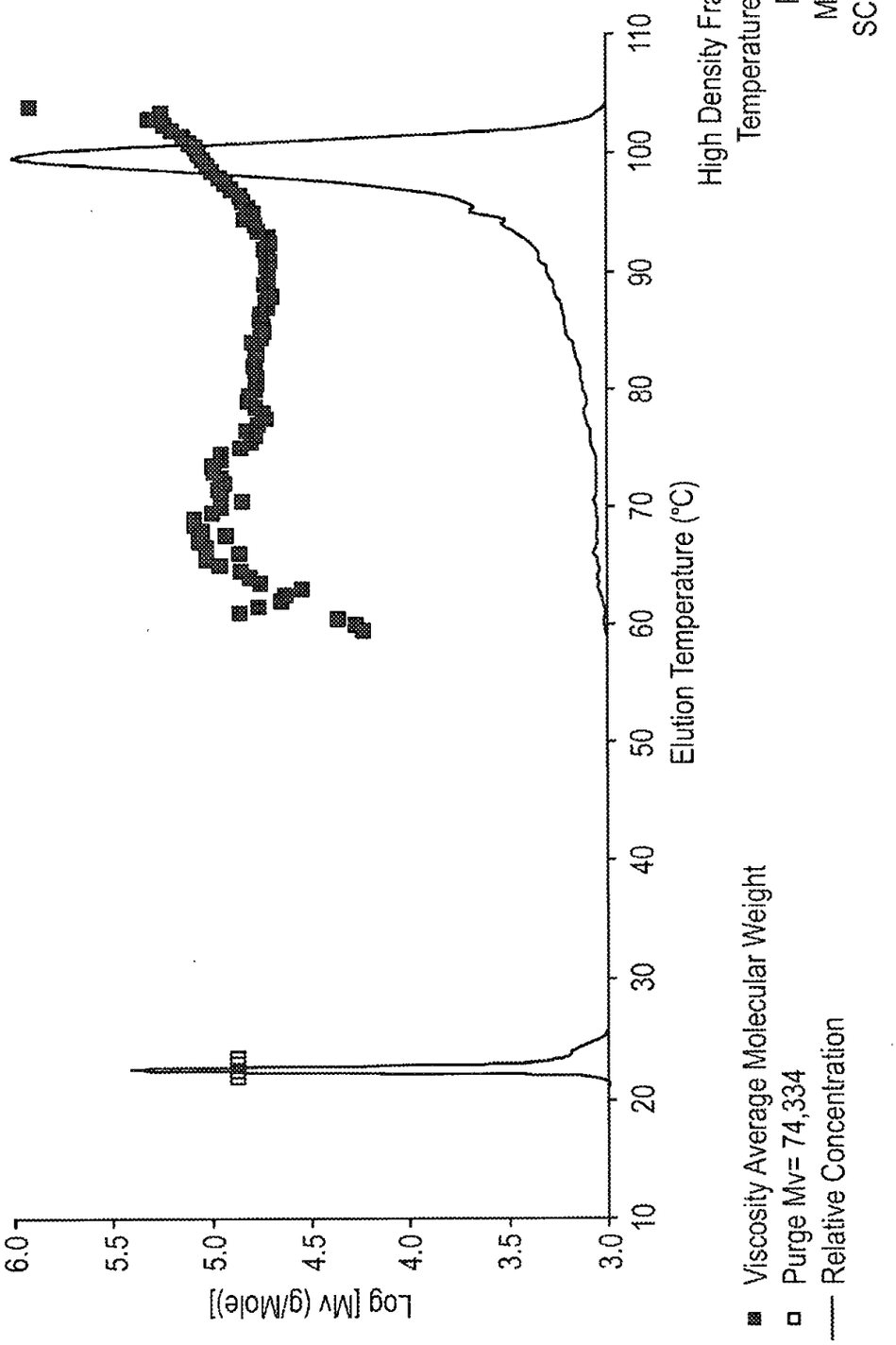


FIG. 8
Sample C453

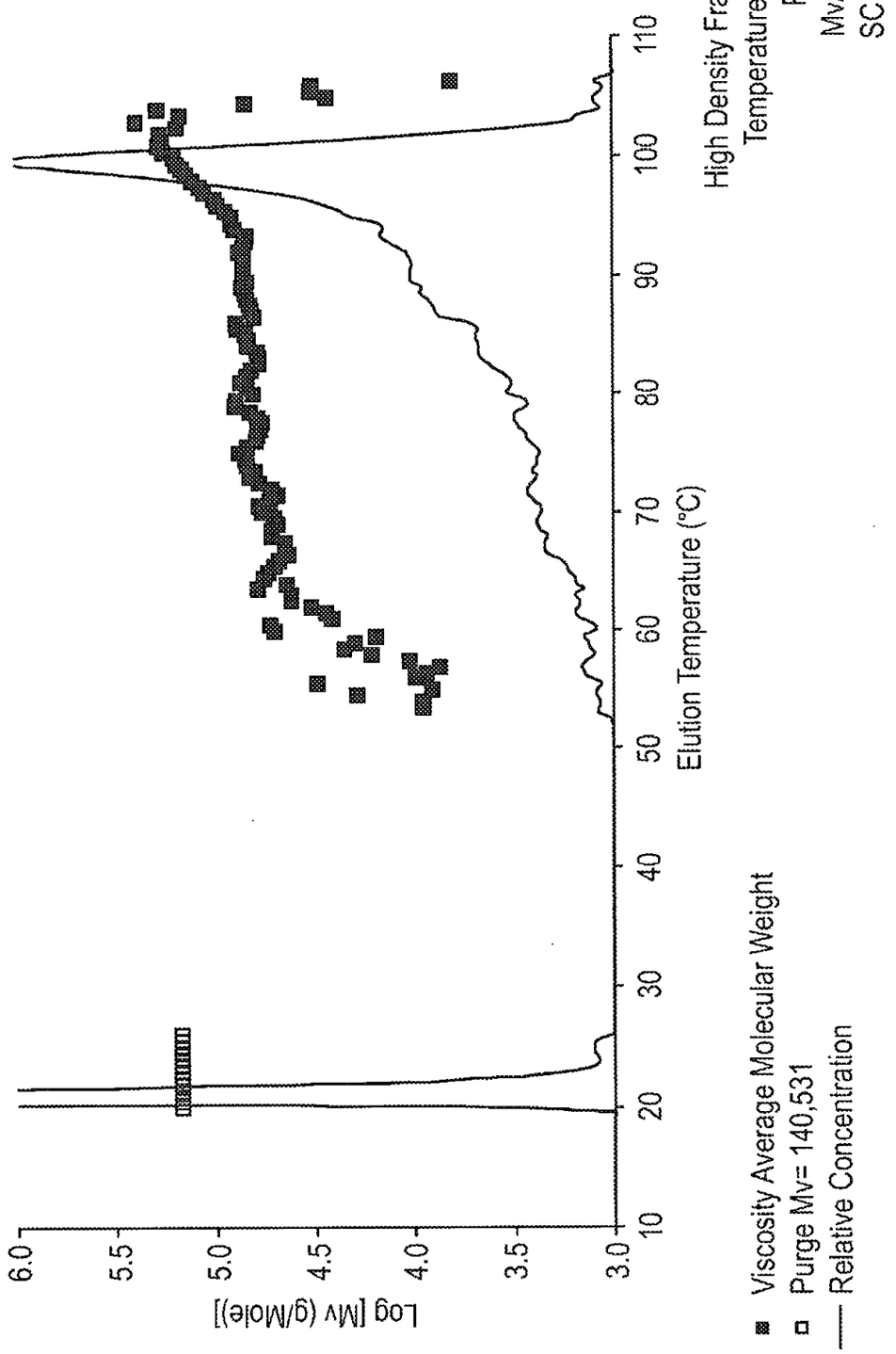


FIG. 9

Sample C454

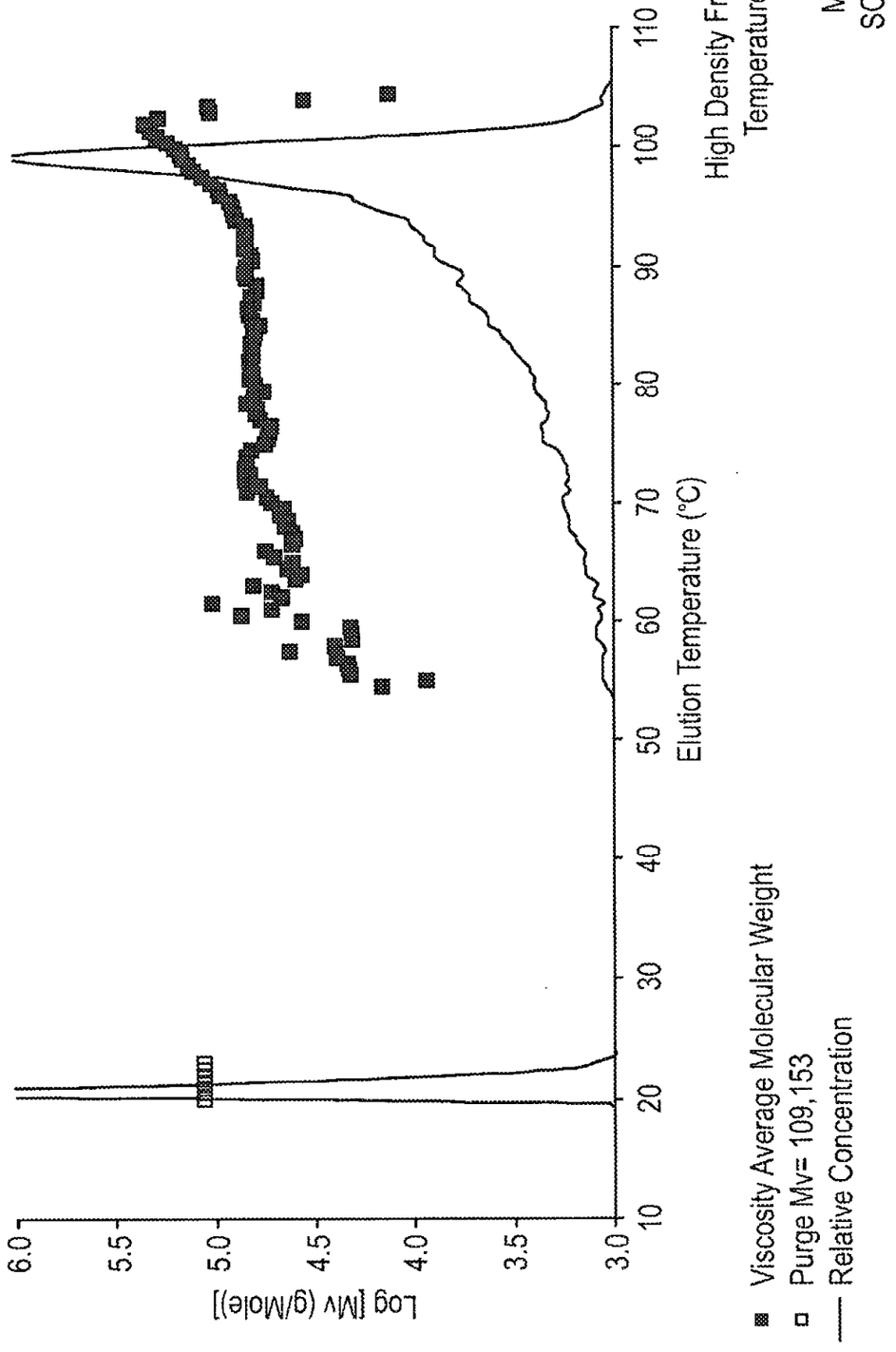


FIG. 10

Sample C510

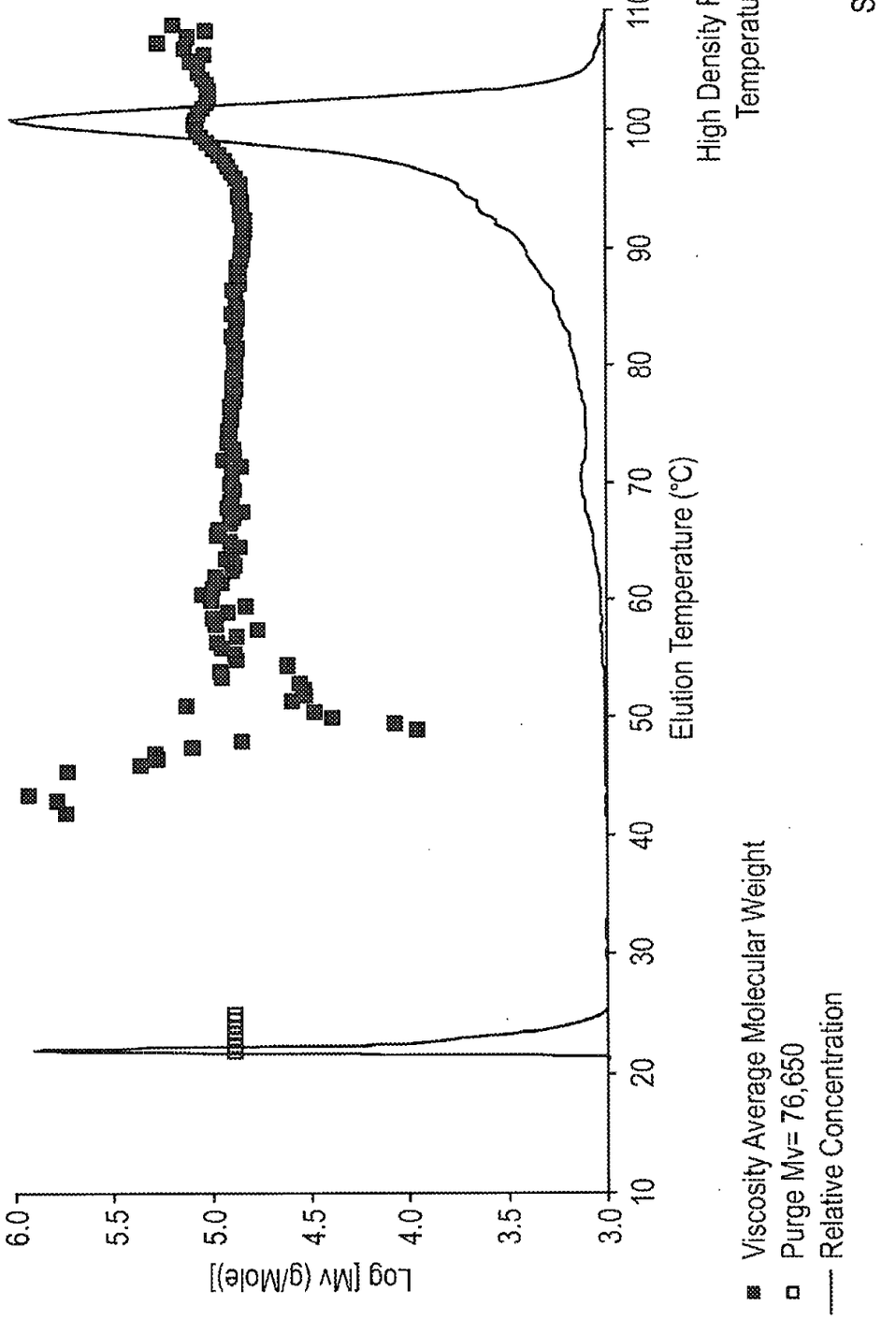


FIG. 11
Sample C512

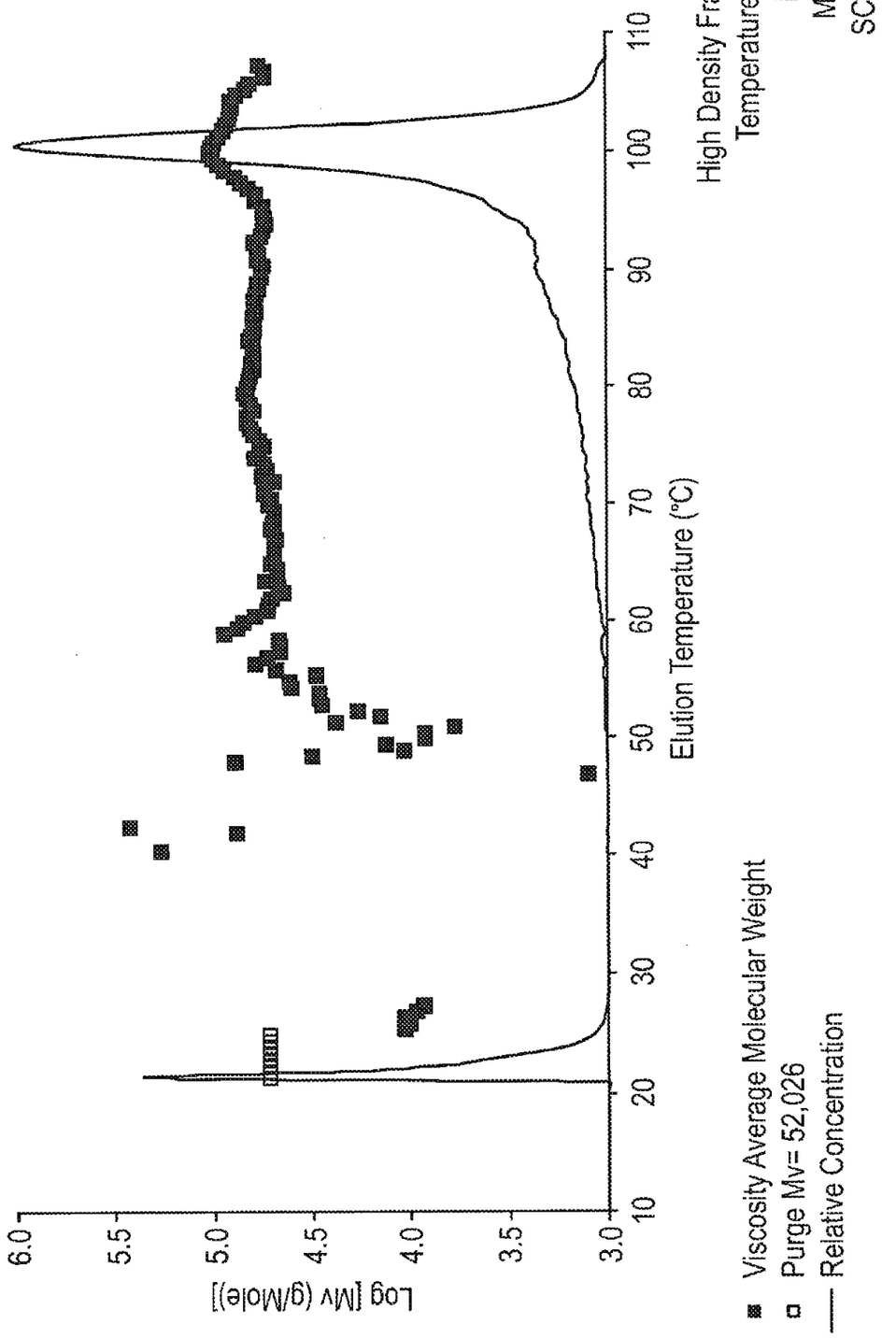


FIG. 12

Sample C586

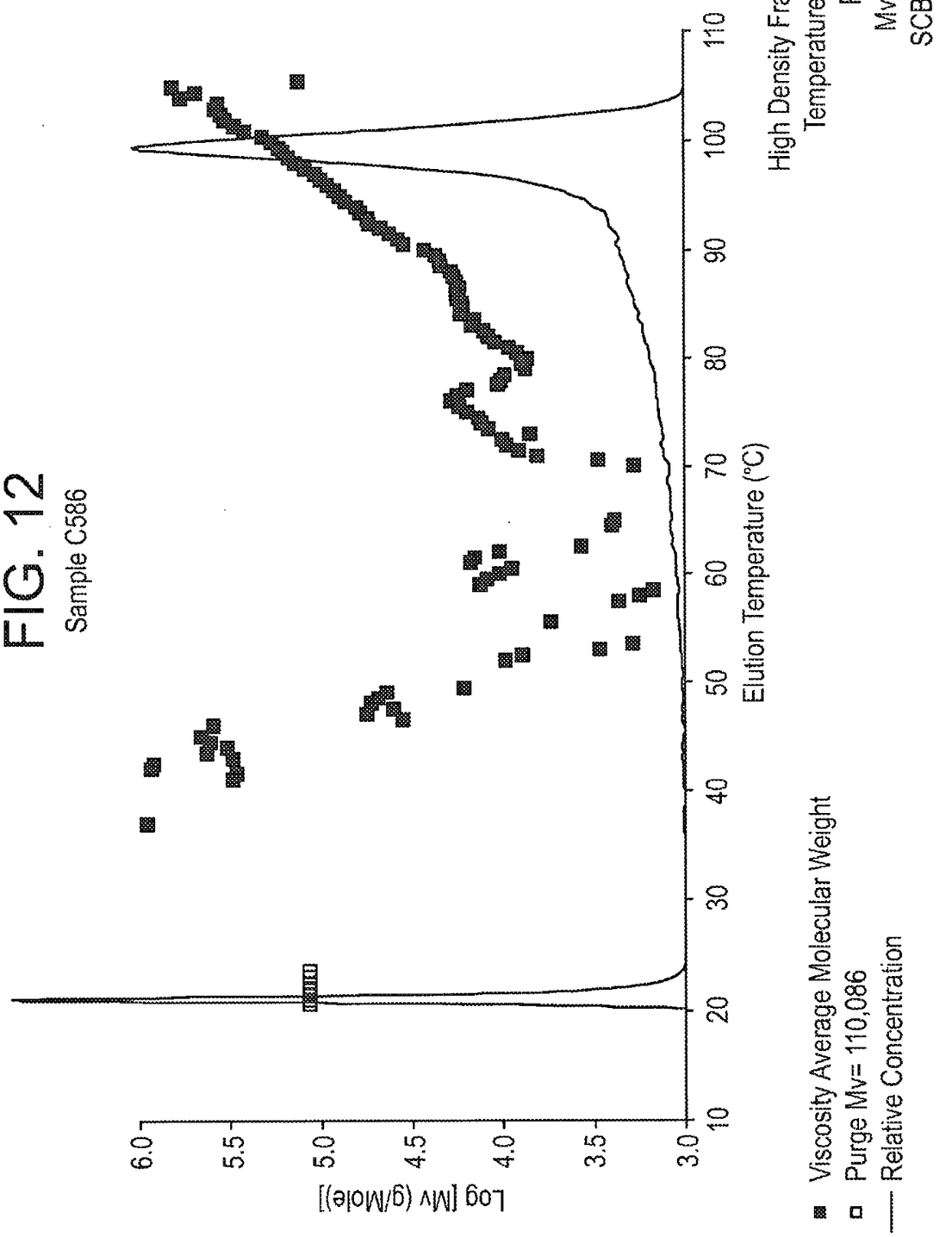


FIG. 13

Sample C587

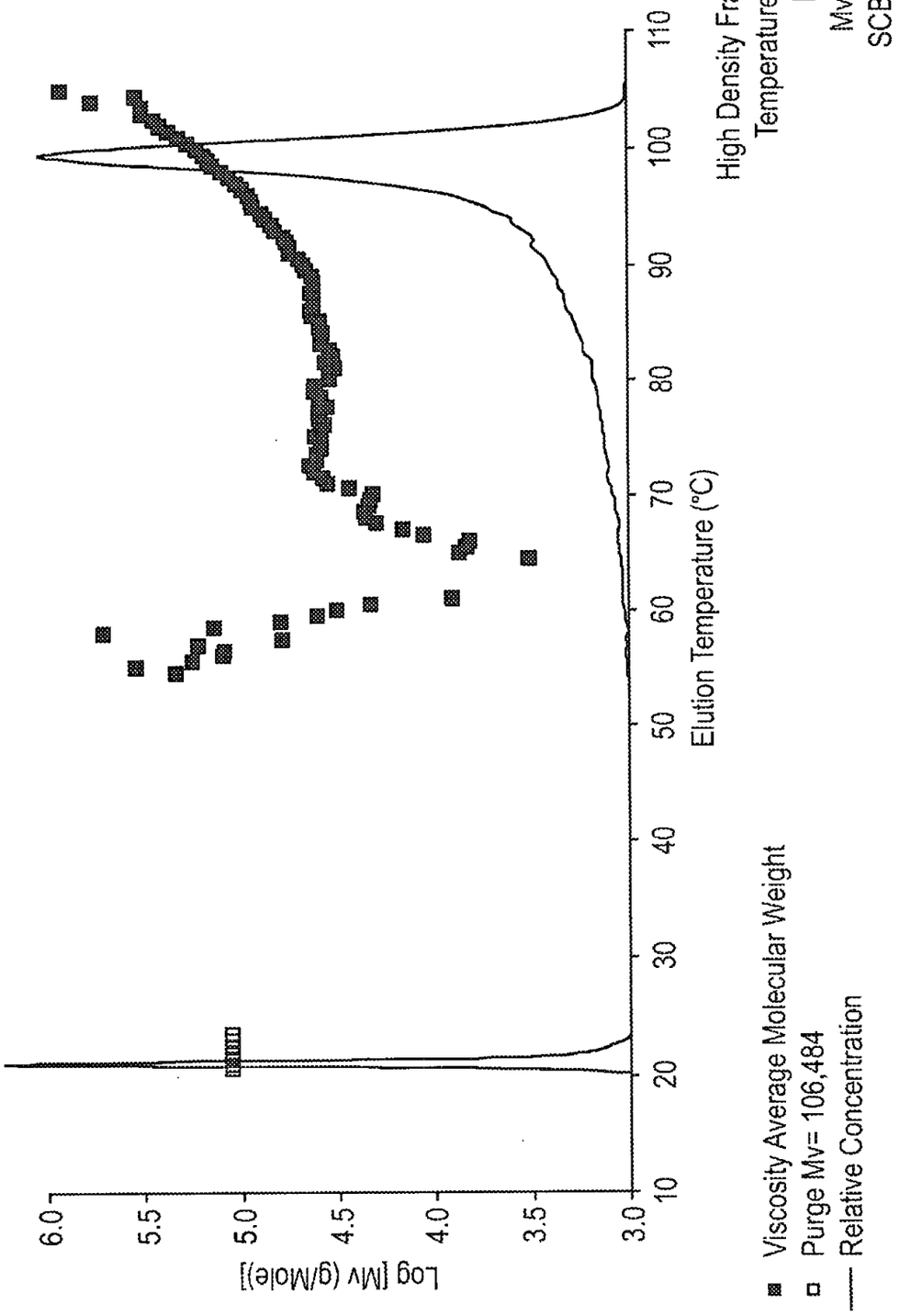


FIG. 14

Sample C588

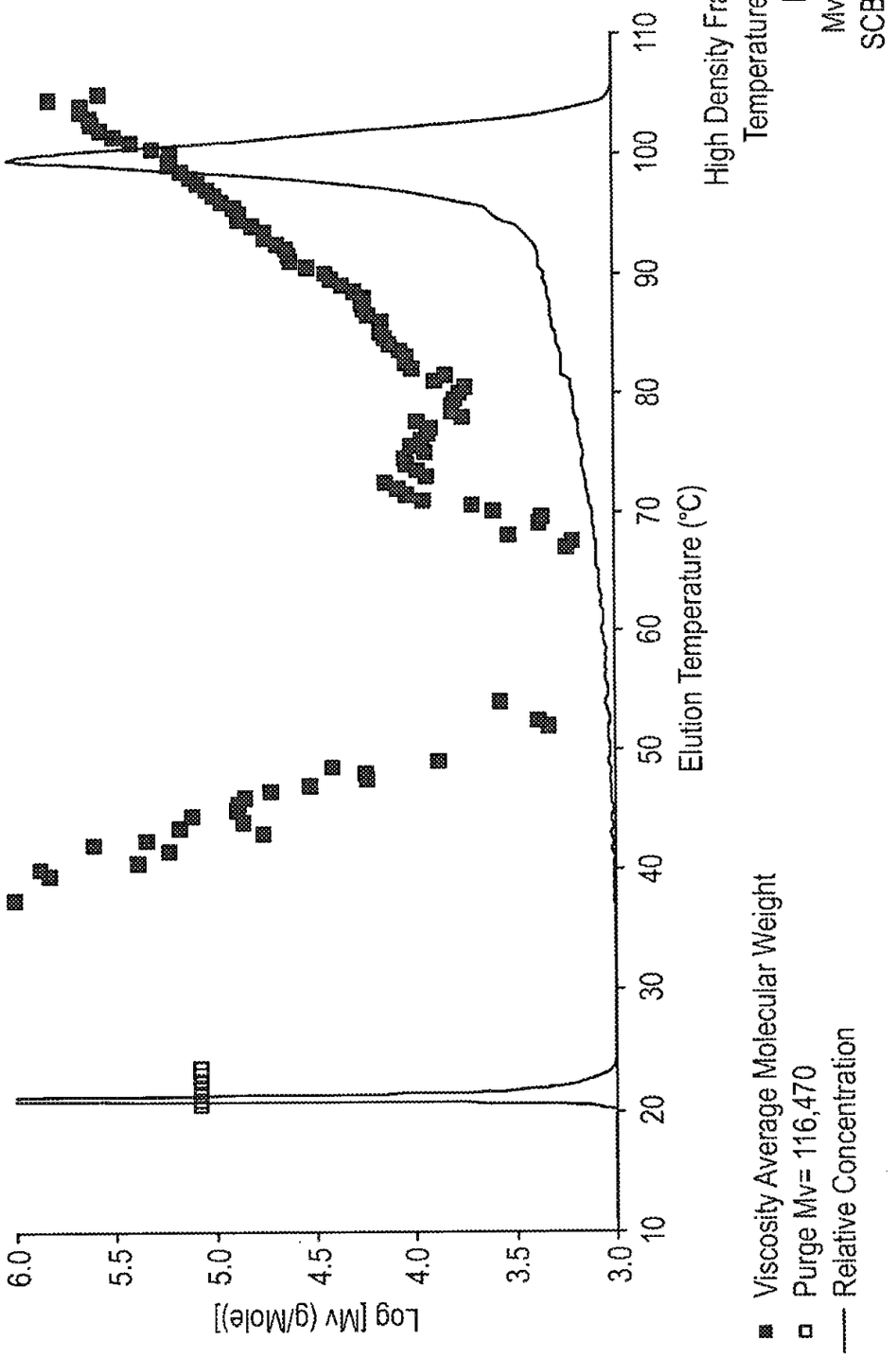


FIG. 15

Sample C589

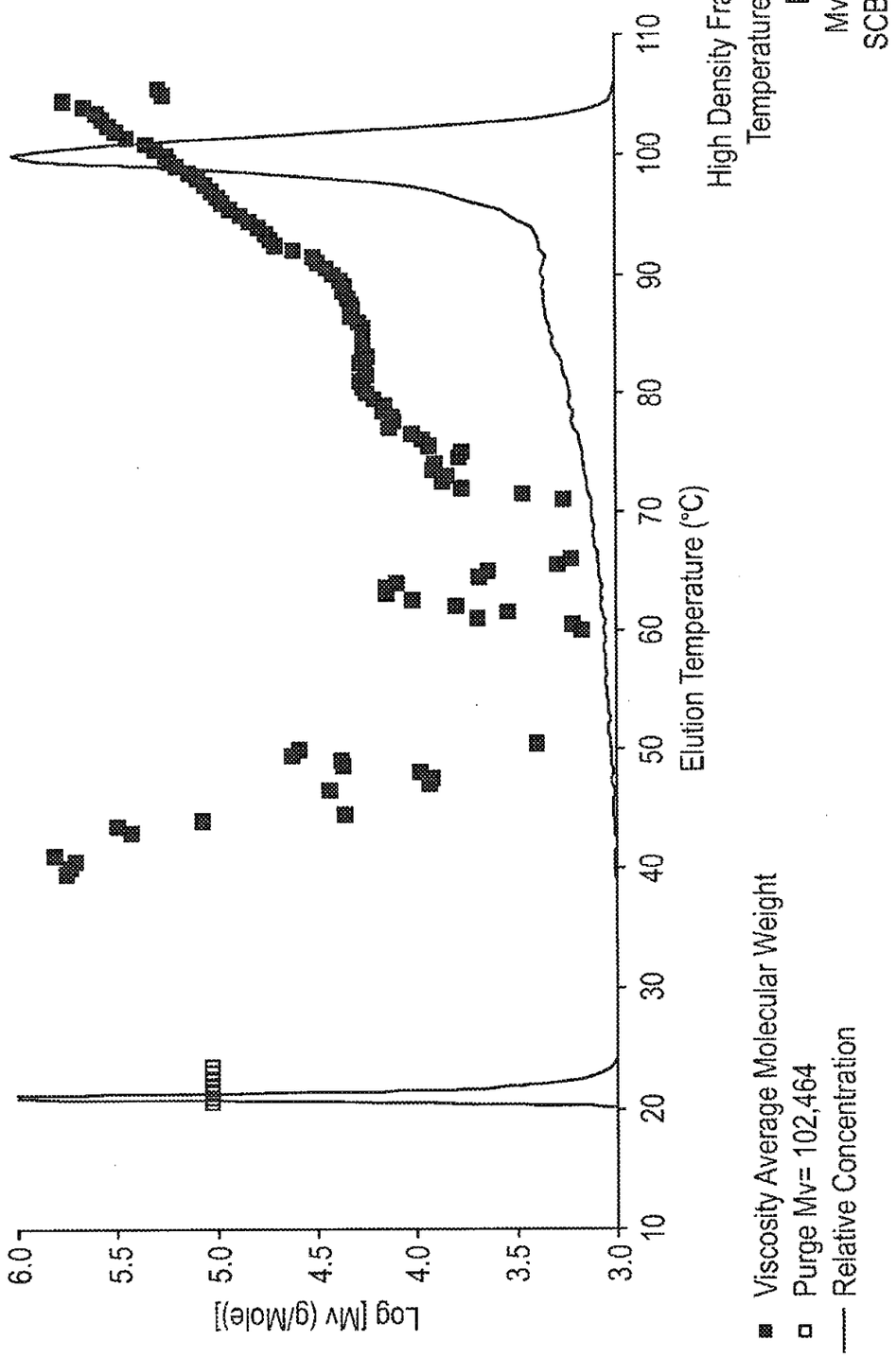


FIG. 16

Sample C590

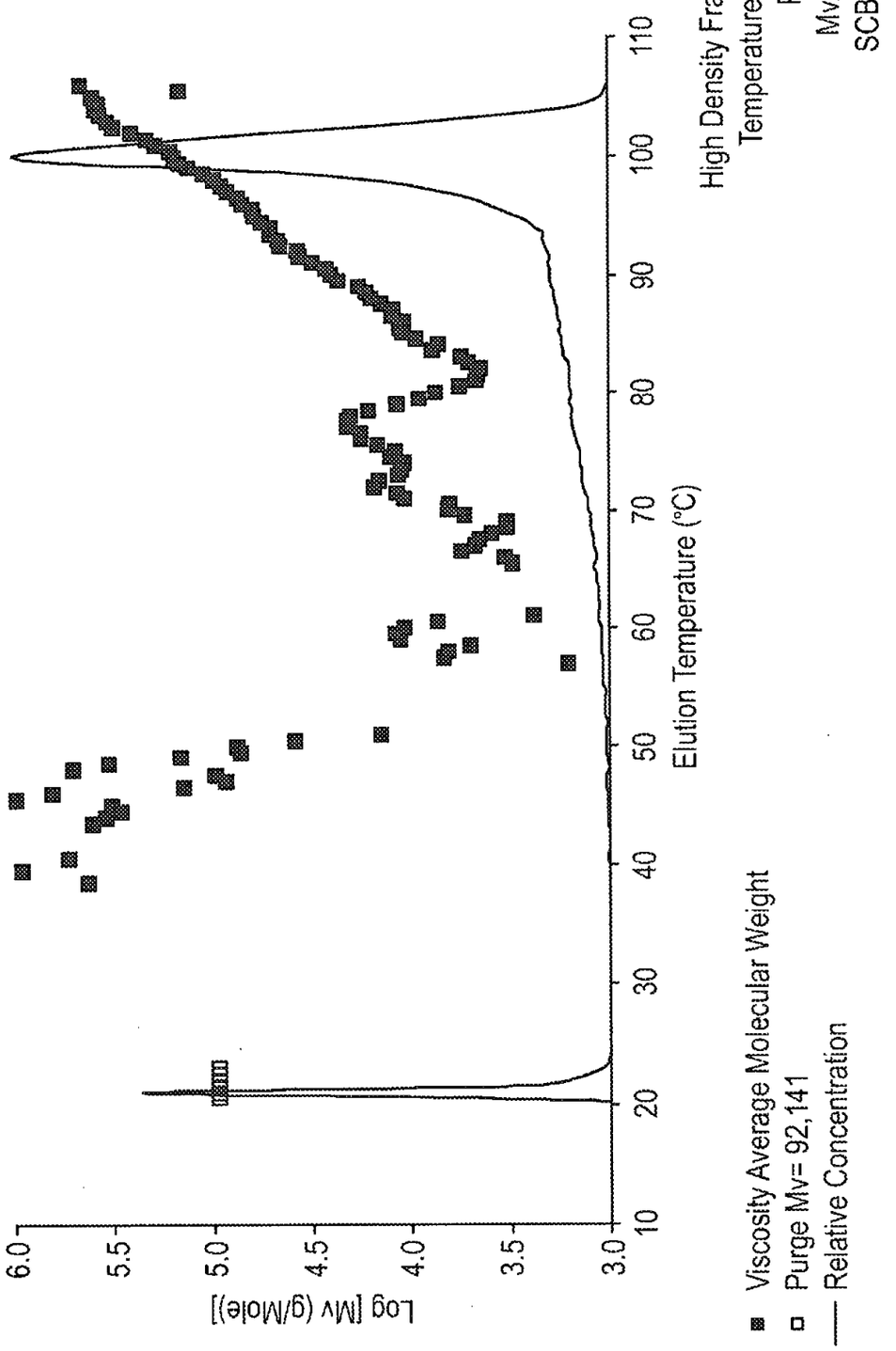


FIG. 17
Sample C591

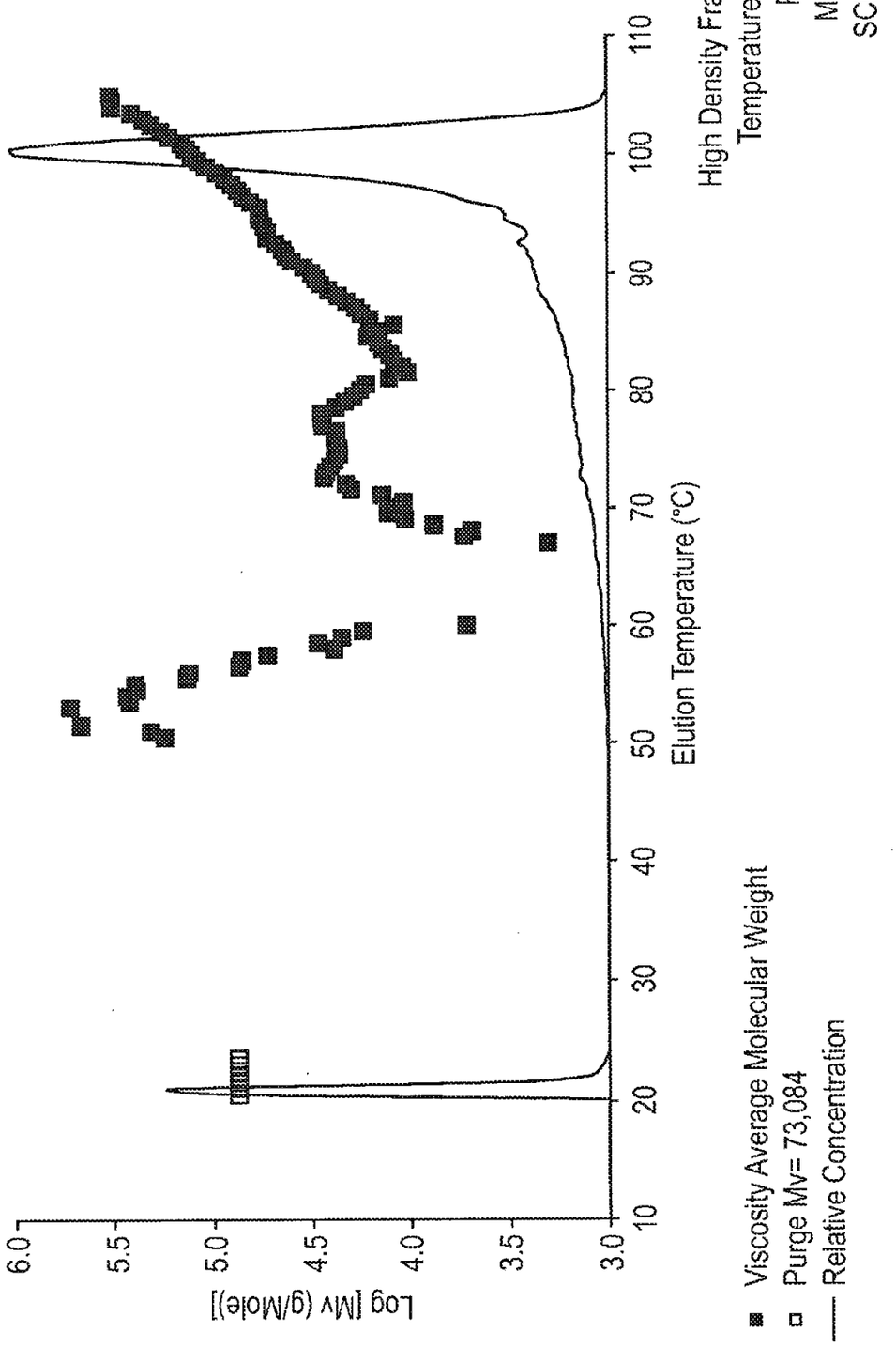


FIG. 18

Sample C592

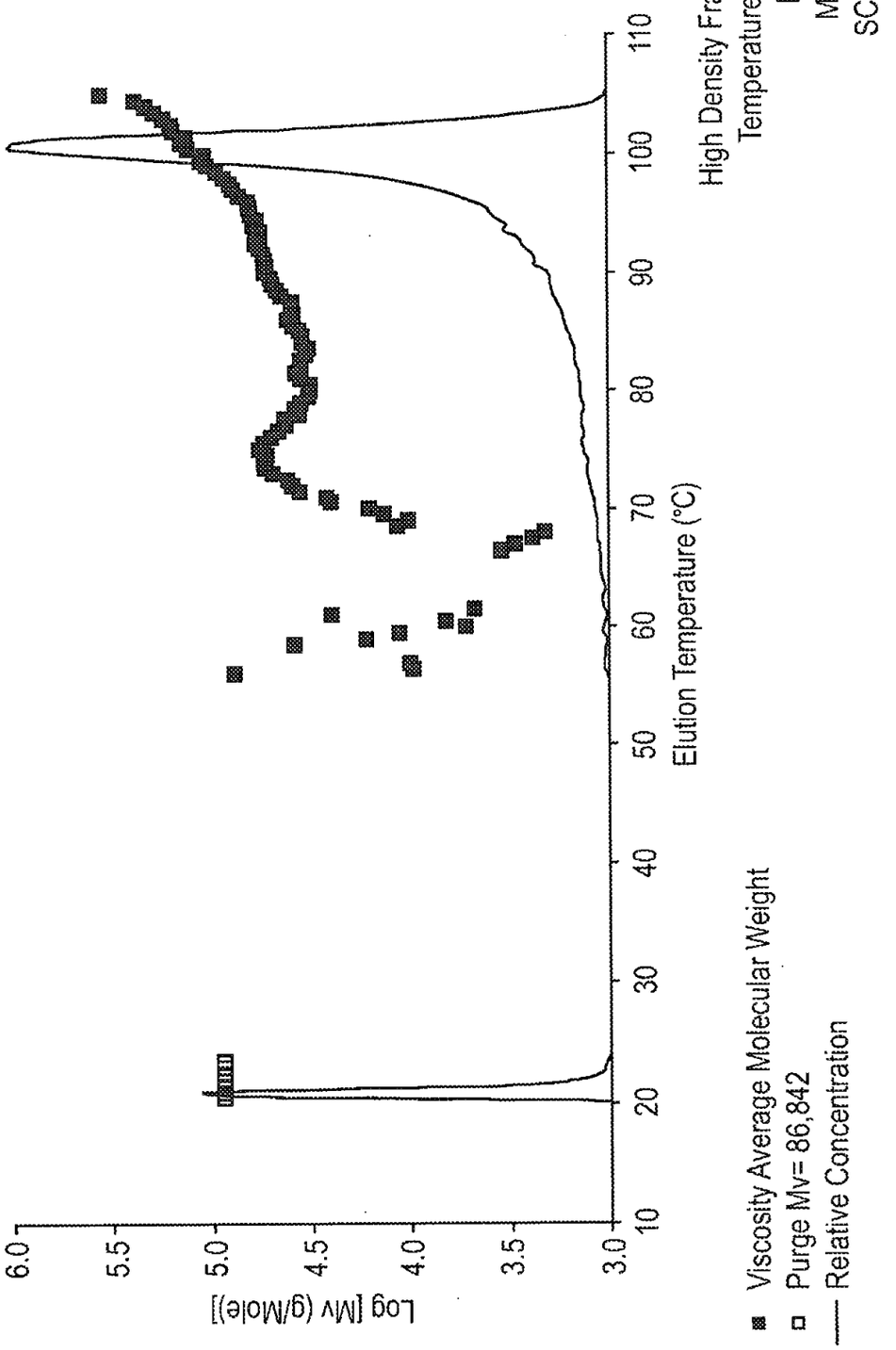


FIG. 19

Sample C636

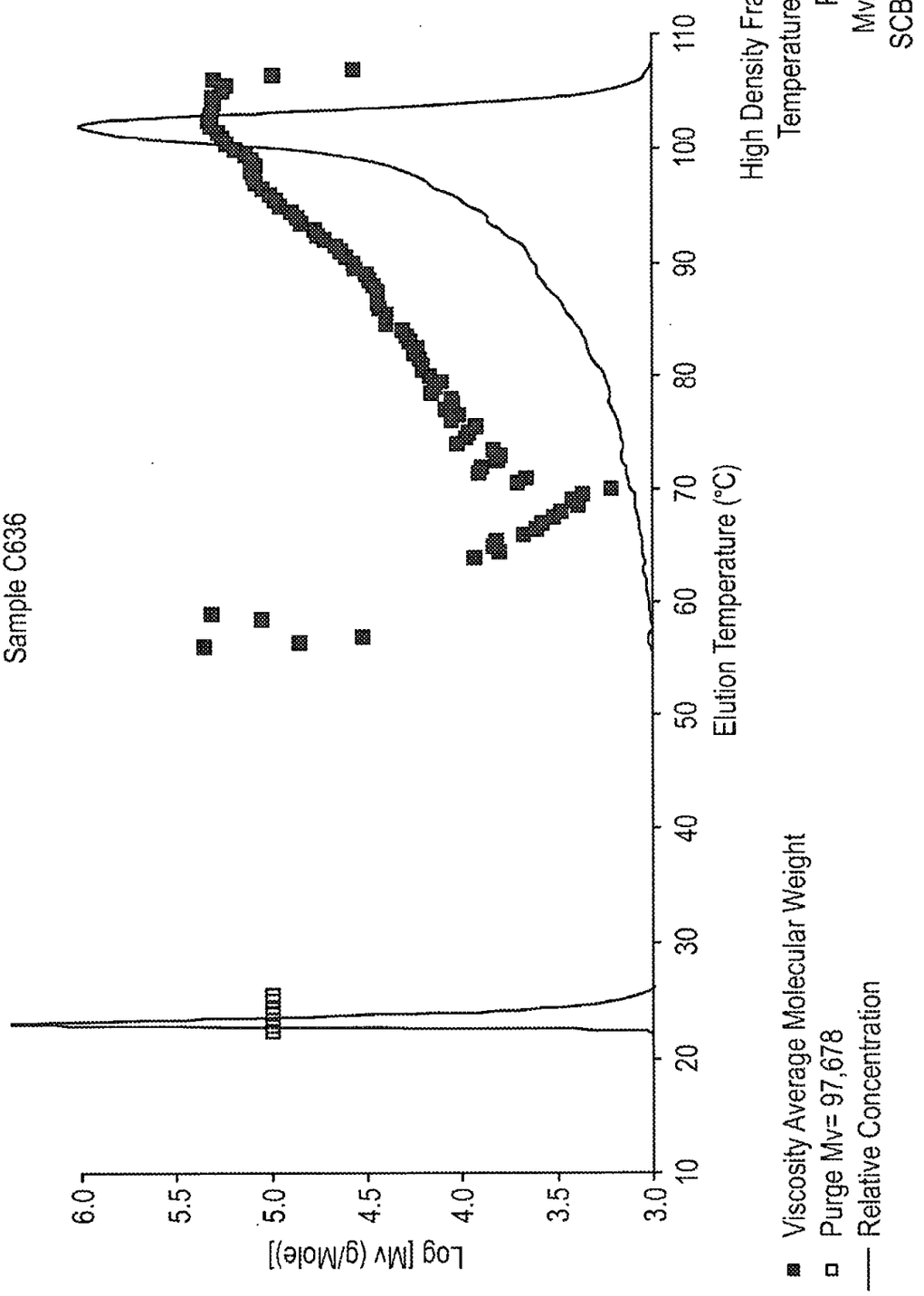


FIG. 20

Sample C916

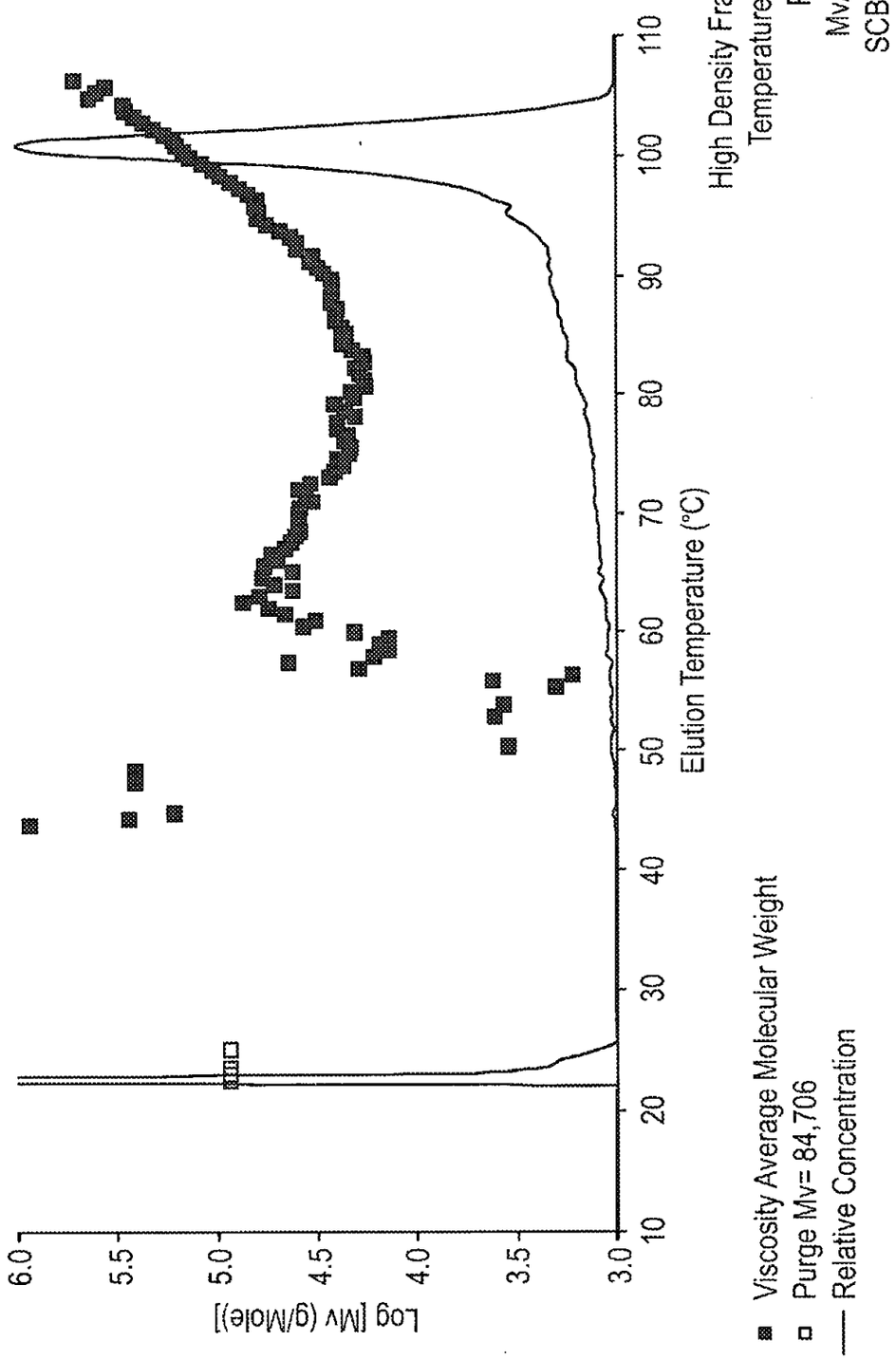


FIG. 21
Sample C918

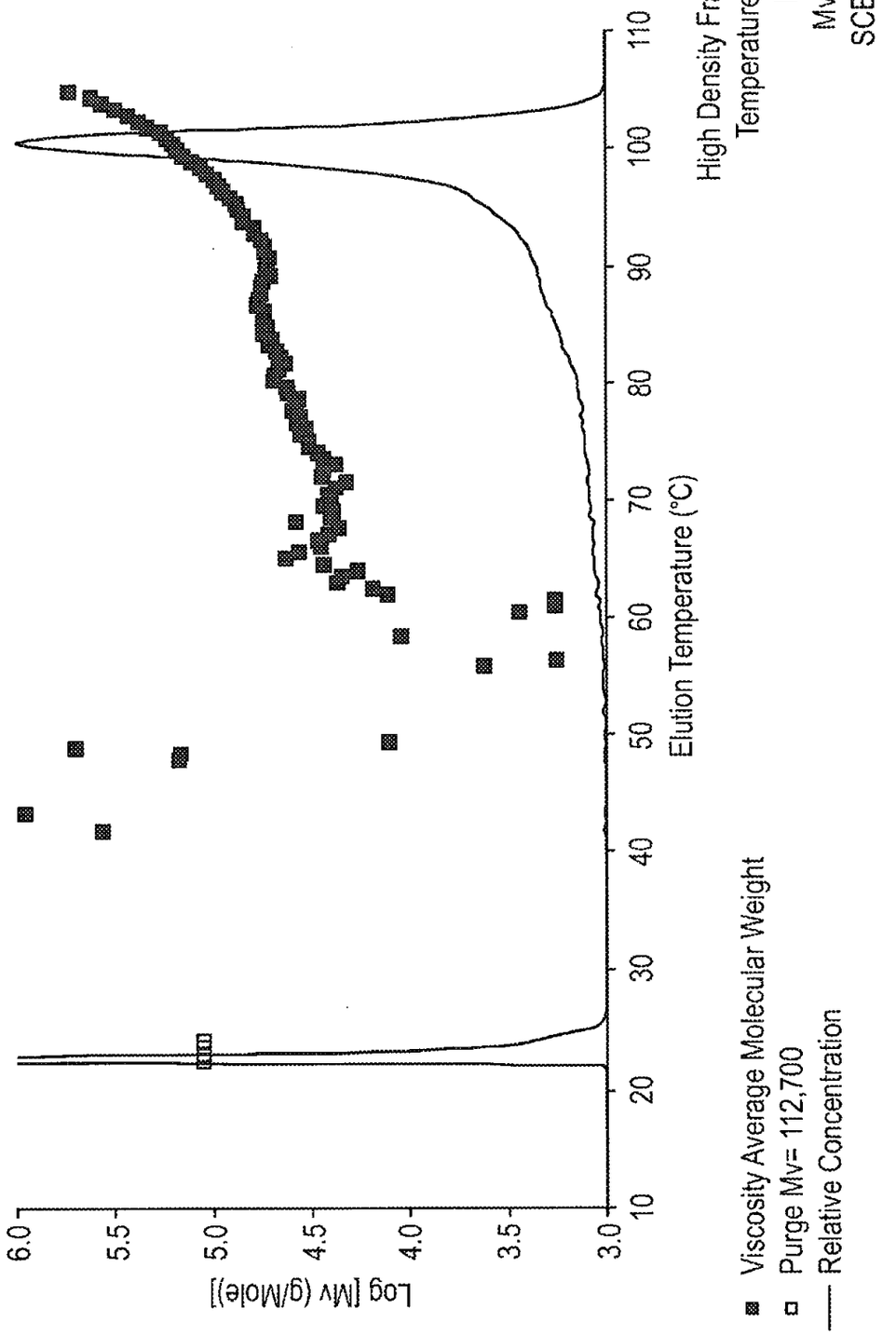


FIG. 22

Sample C919

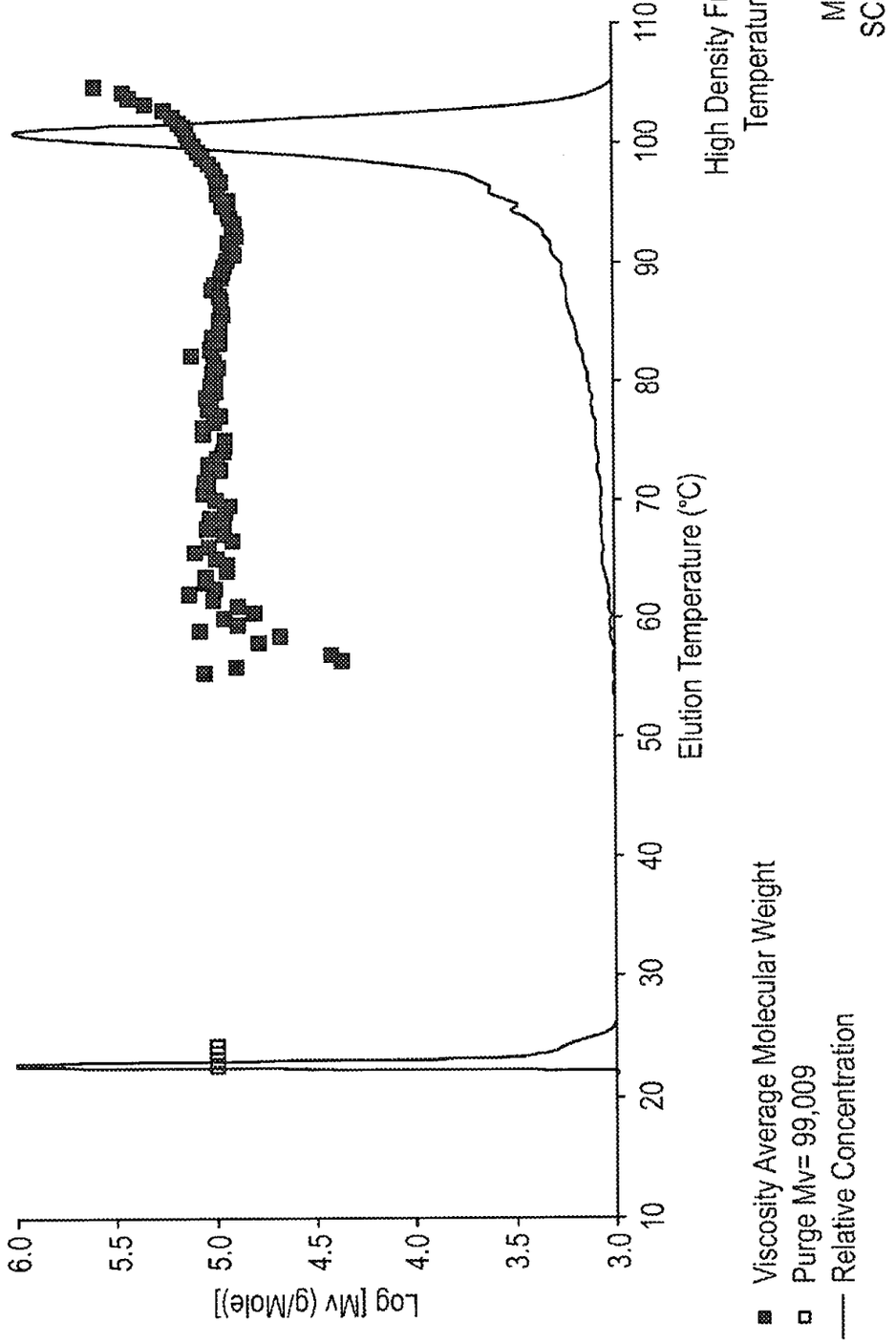


FIG. 23

Sample C920

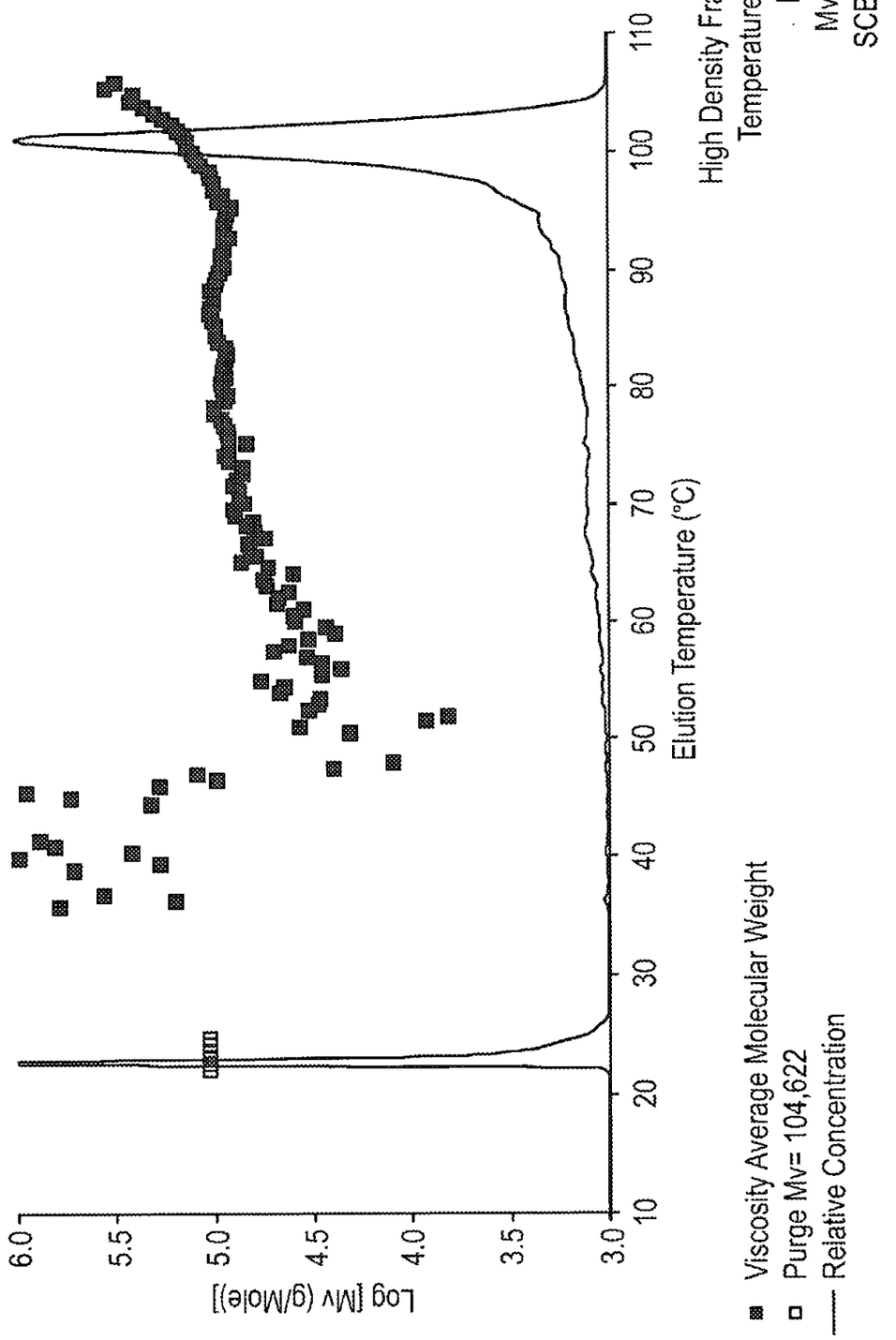


FIG. 24

Sample C921

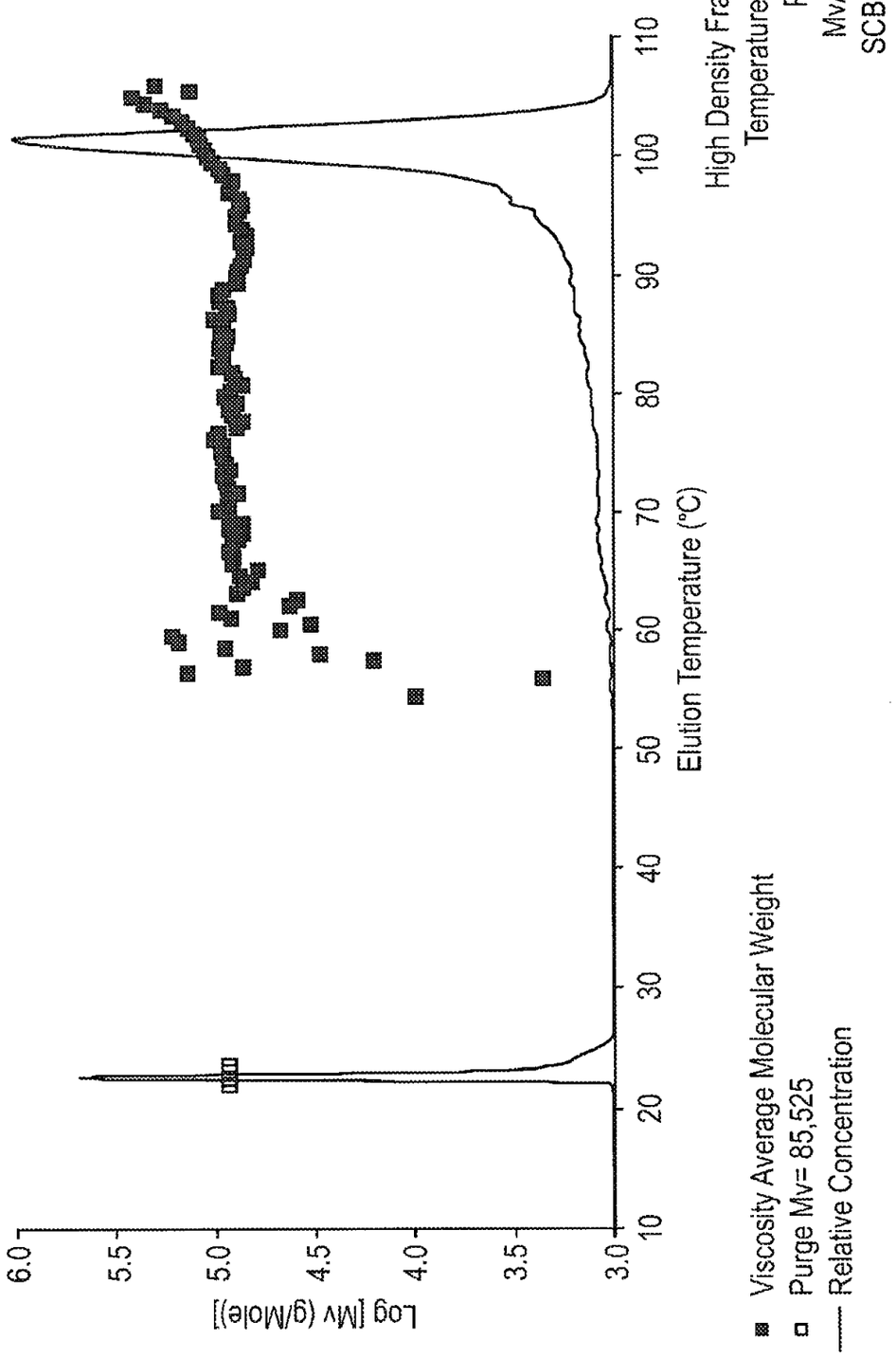


FIG. 25

Sample C923

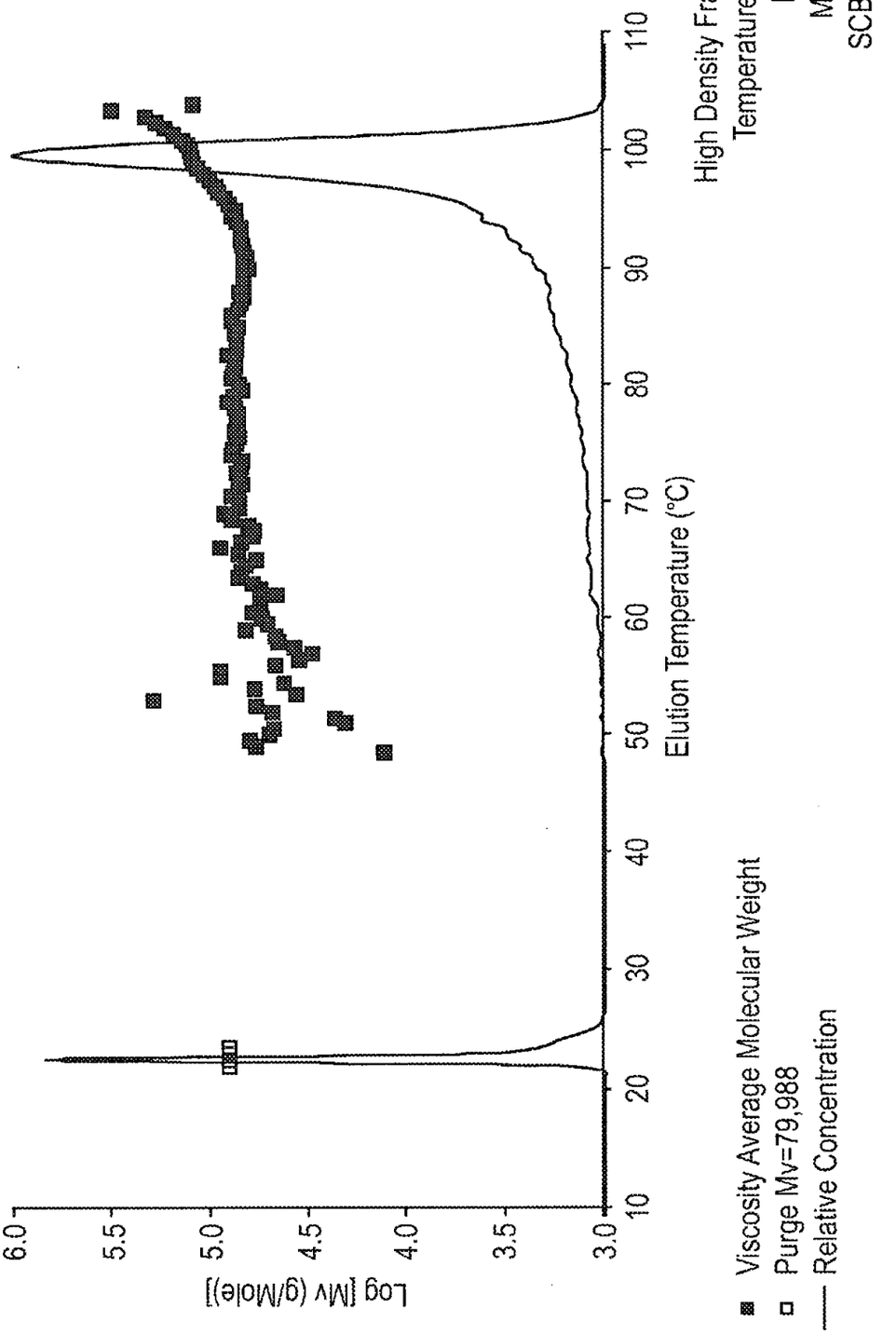


FIG. 26

Sample C924

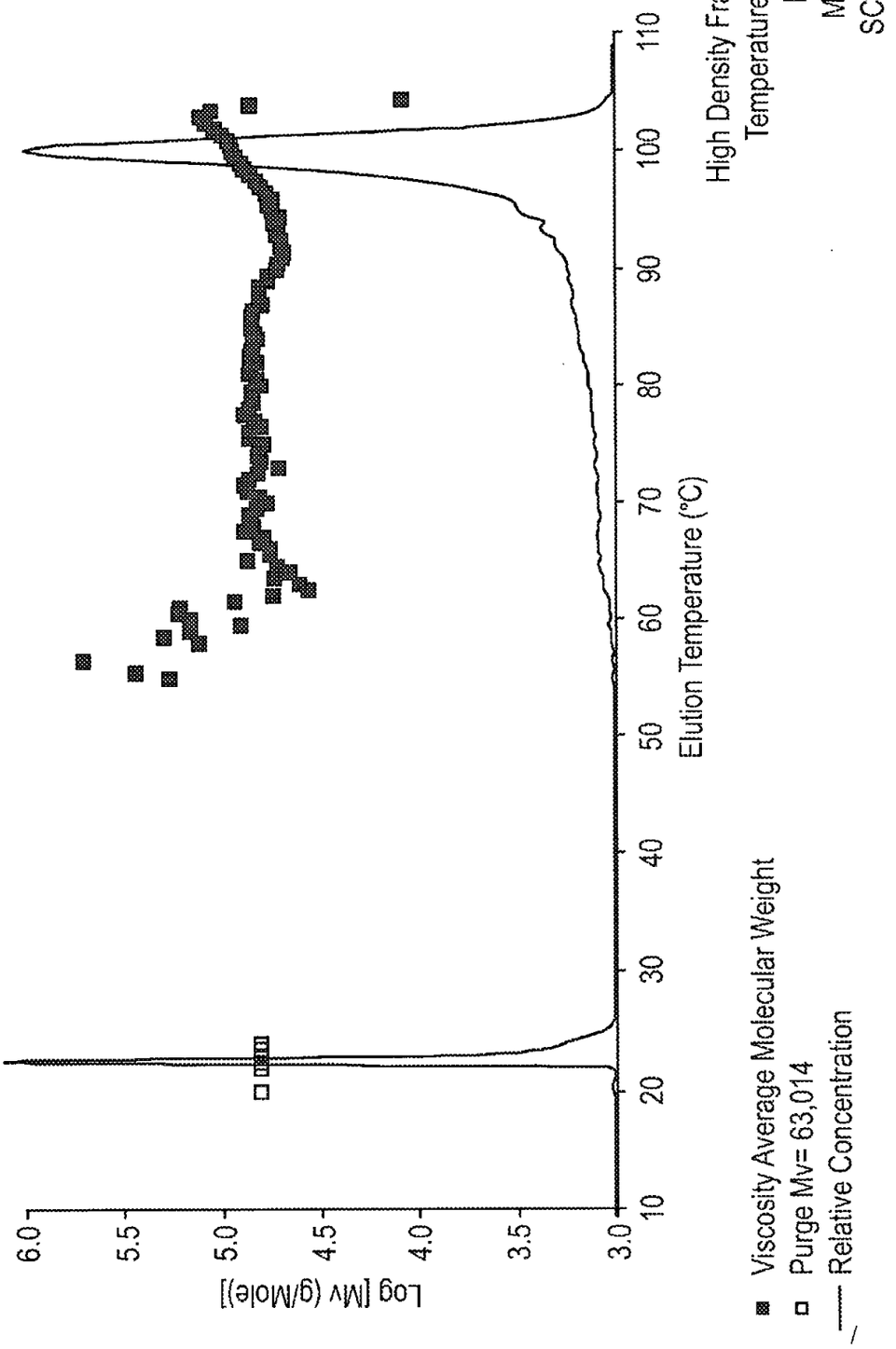


FIG. 27
Sample Com049

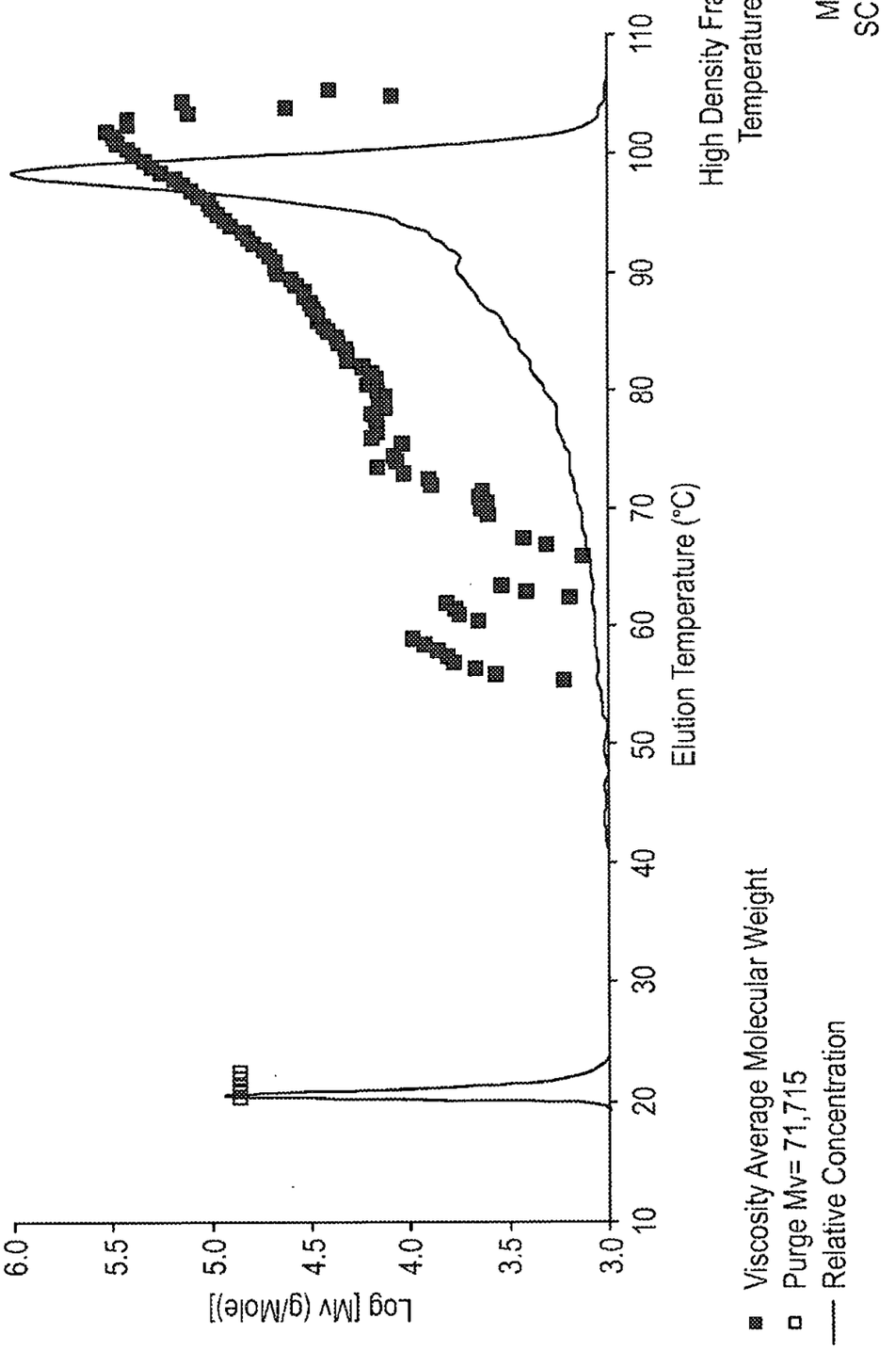


FIG. 28

Sample Com769

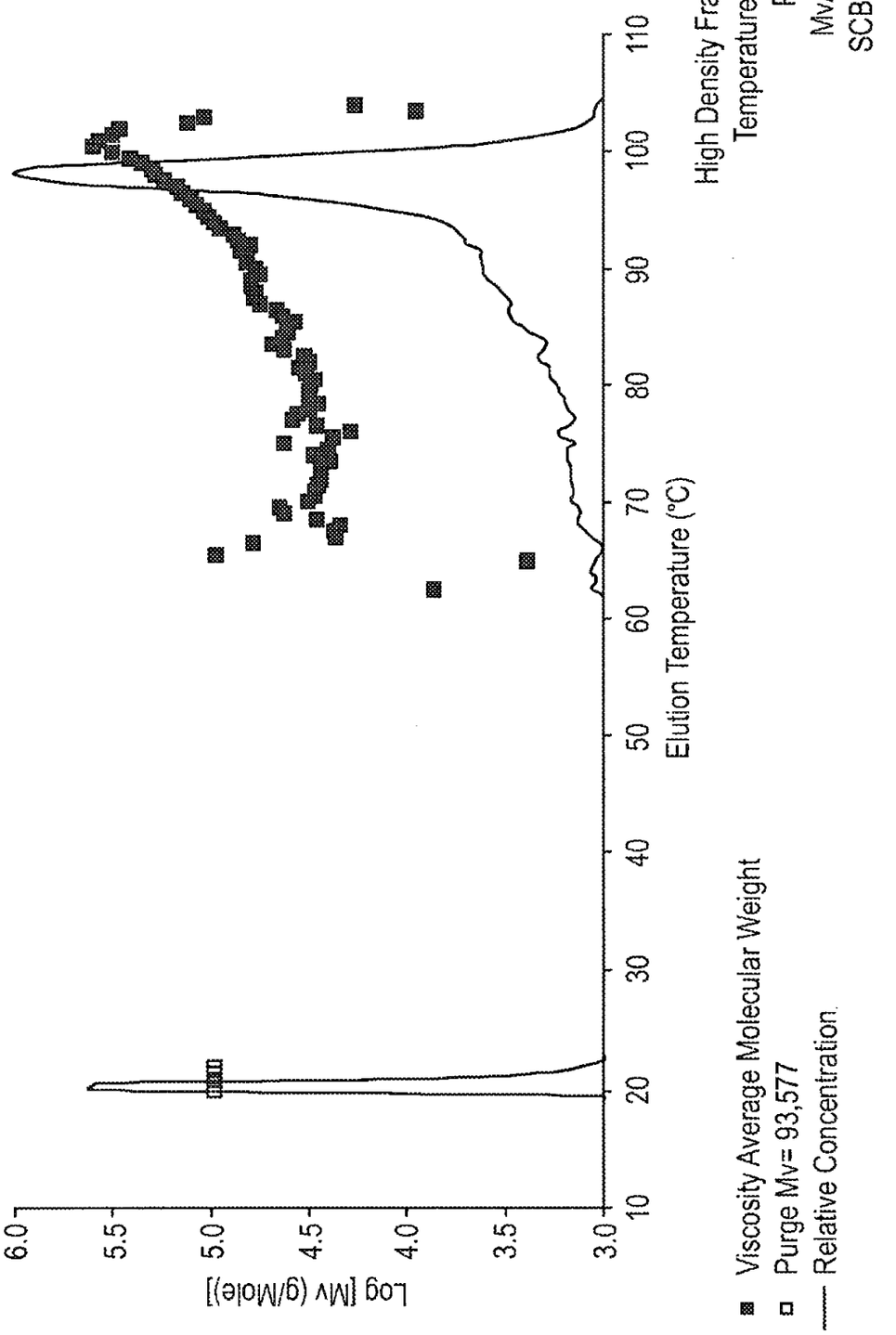


FIG. 29

Inventive Example D2-4

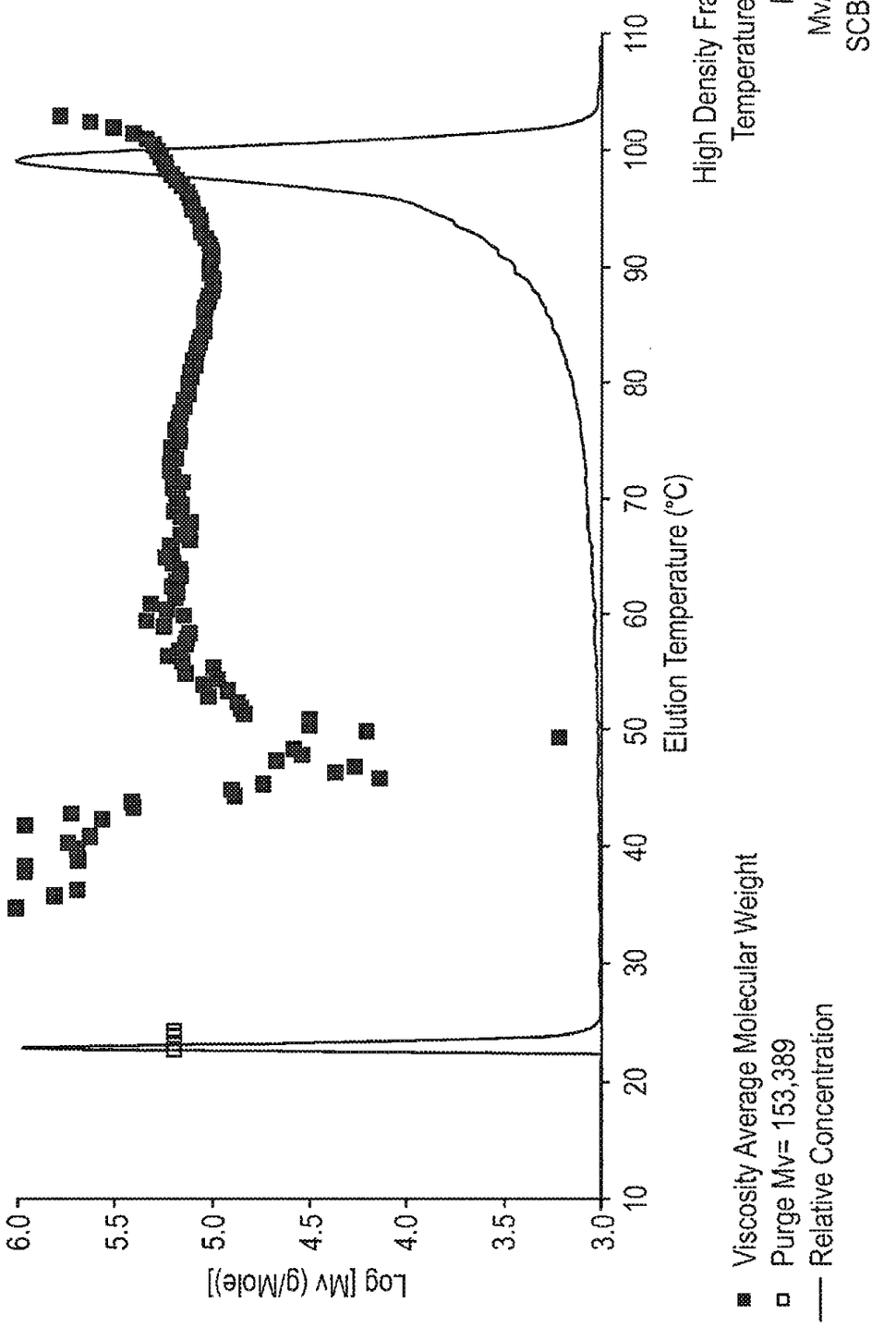


FIG. 30

Profilometry Experimental

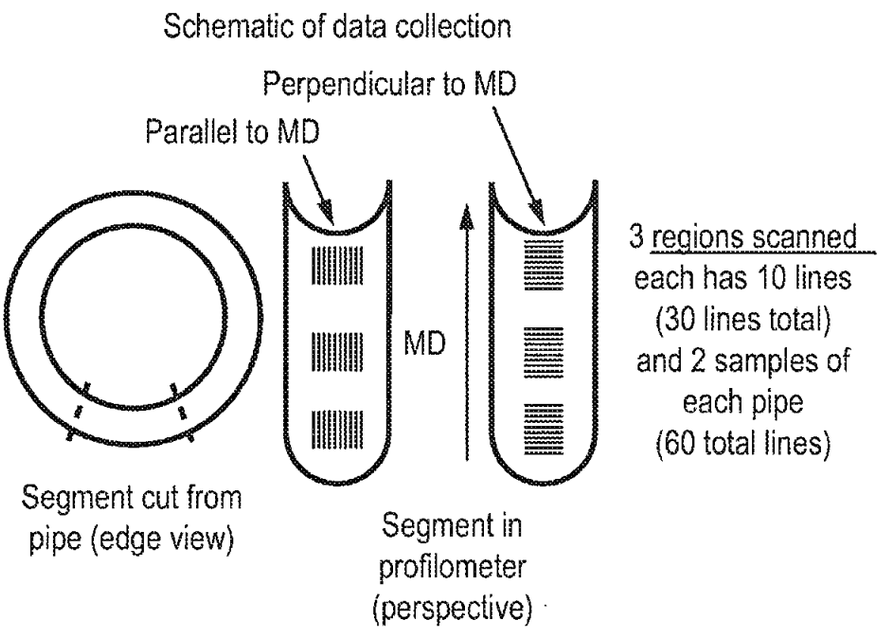


FIG. 31

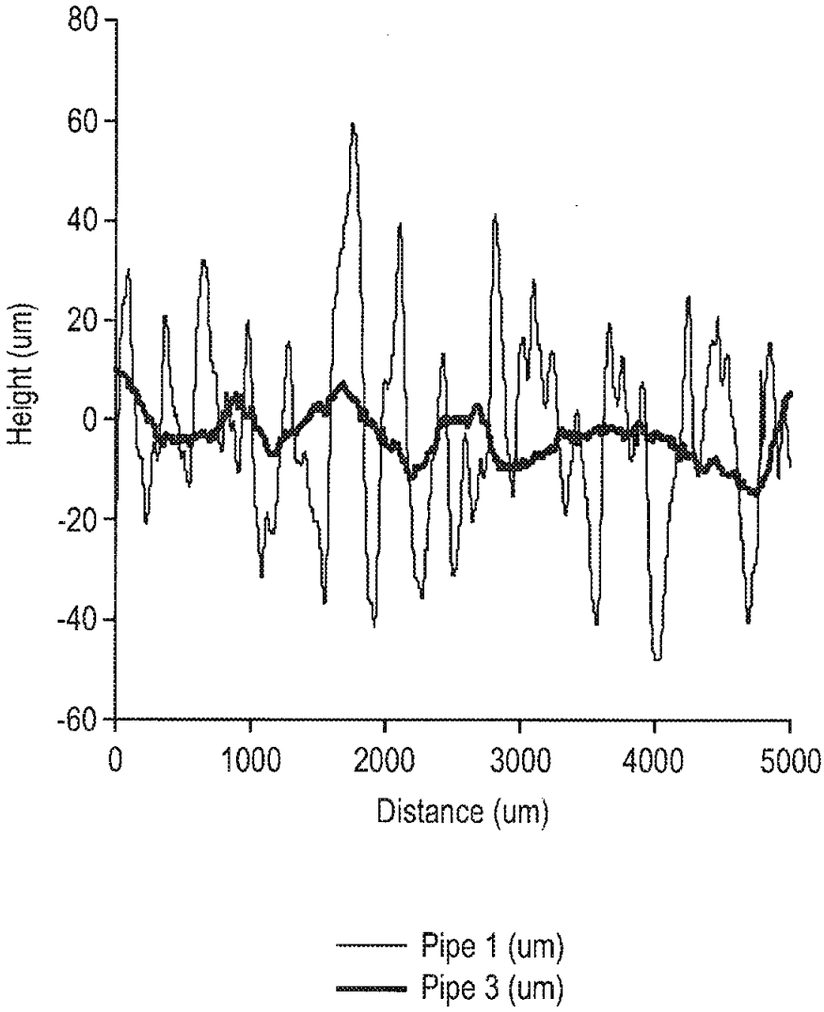

80
60
40
20
0
-20
-40
-60
Height (um)
0
1000
2000
3000
4000
5000
Distance (um)
Pipe 1 (um)
Pipe 3 (um)

FIG. 32

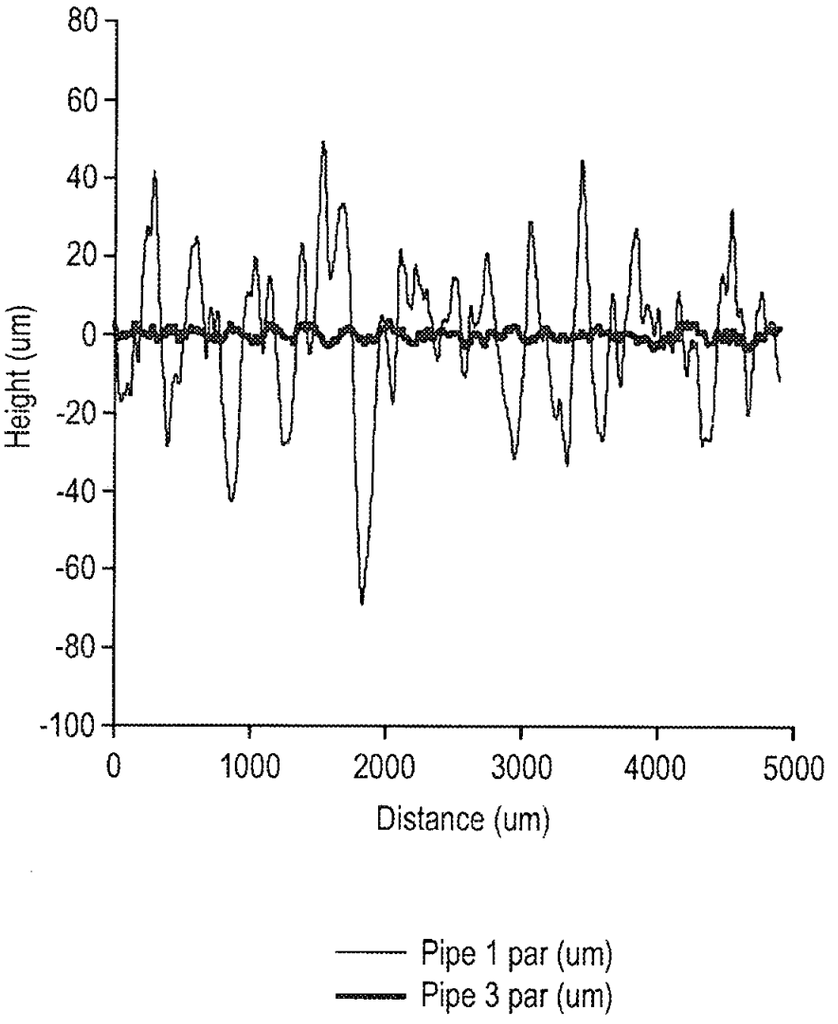
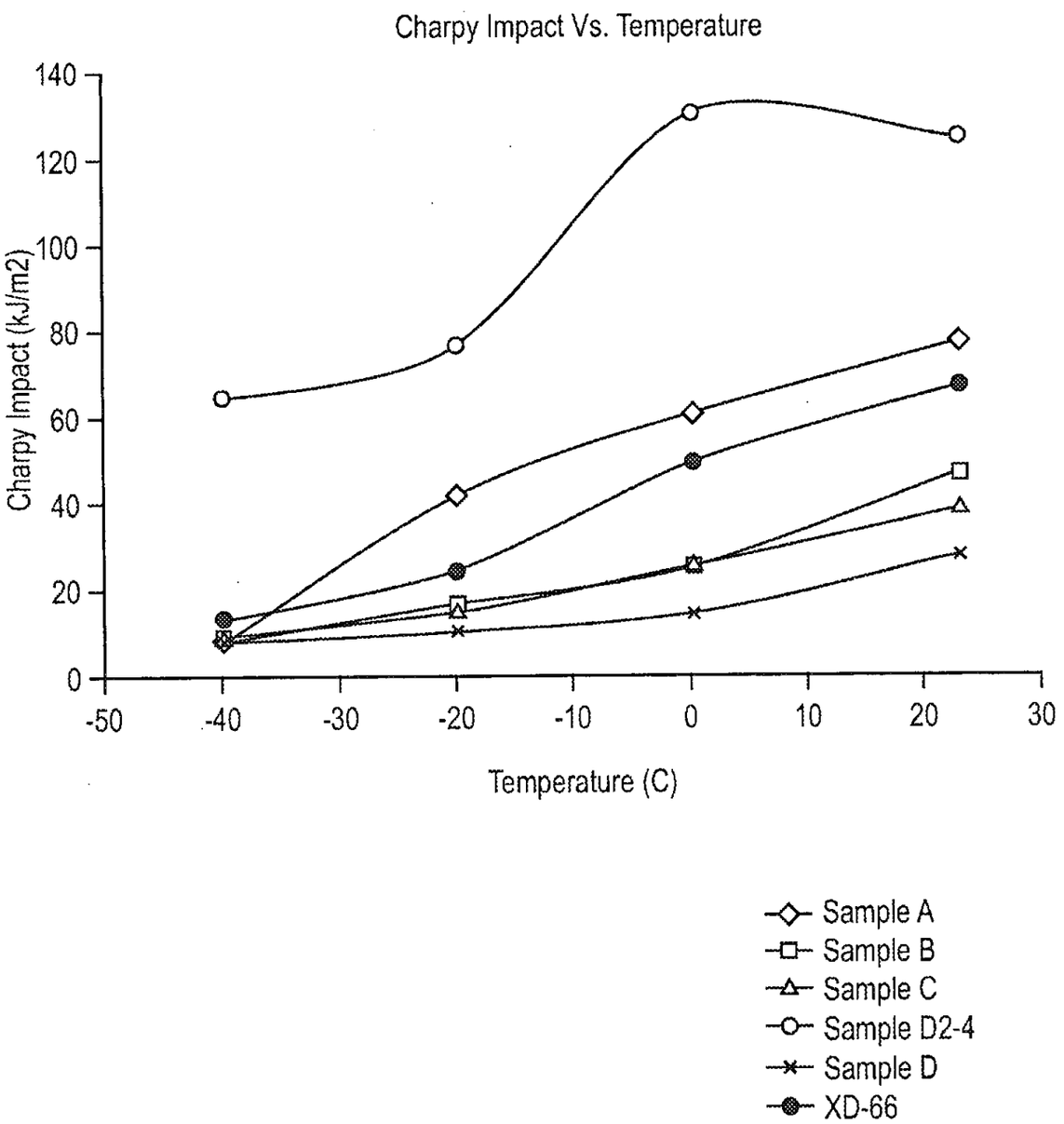

80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
Height (um)
0
1000
2000
3000
4000
5000
Distance (um)
Pipe 1 par (um)
Pipe 3 par (um)

FIG. 33


Charpy Impact Vs. Temperature
Charpy Impact (kJ/m2)
140
120
100
80
60
40
20
0
-50
-40
-30
-20
-10
0
10
20
30
Temperature (C)
Sample A
Sample B
Sample C
Sample D2-4
Sample D
XD-66

(54) **Título:** COMPOSICIONES DE POLIETILENO, MÉTODOS PARA HACERLAS, Y ARTÍCULOS ELABORADOS A PARTIR DE ELLAS

(57) **Resumen:** El invento está relacionado con composiciones apropiadas para la fabricación de tuberías y otros artículos, con excelentes propiedades de desempeño. La invención proporciona una composición, que comprende una mezcla, en donde dicha mezcla comprende un interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno y el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con base en etileno con ramificaciones homogéneas o heterogéneas y tiene una densidad de 0.922 g/cc a 0.929 g/cc y un índice de fusión de carga alta (I21) de 0.2g/10min a 1.0g/10min y el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con base en etileno con ramificaciones homogéneas o heterogéneas y tiene una densidad de 0.940 g/cc a 0.955 g/cc y un índice de fusión (I2)de 6g/10min a 50g/10min. La mezcla tiene un pico único en un perfil ATREF el cual eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio (CM?) menor que -0.0032 en el log(Mv calculado) en función de la temperatura de elución, dicho CMv se calcula en el rango de las temperaturas de elución de 70°C a 90°C. Mv es la viscosidad del peso molecular promedio.

COMPOSICIONES DE POLIETILENO, MÉTODOS PARA FABRICARLAS, Y ARTÍCULOS ELABORADOS A PARTIR DE ELLAS

Esta solicitud reivindica los beneficios de la Solicitud Provisional de los EE.UU. No 60/853,652 archivada el 23 de Octubre de 2006 y de la Solicitud Provisional de los EE.UU. No 60/943,680, archivada el 13 de Junio de 2007; cada solicitud está completamente incorporada en este documento como referencia.

La presente invención proporciona resinas de polietileno, composiciones que comprenden las mismas, y artículos elaborados a partir de las mismas. Las composiciones de la invención son particularmente apropiadas para uso en tuberías, recubrimiento de tuberías, cinta de irrigación por goteo y tuberías, películas y geomembranas.

Las composiciones de polietileno con una distribución de peso molecular multimodal (MWD), por ejemplo una MWD bimodal, pueden ofrecer ventajas diferentes comparadas con los polietilenos unimodales u otras poliolefinas, en varias aplicaciones incluyendo película, tubo, cinta para goteo y aplicaciones de tubería. Algunas composiciones multimodales de polietilenos para uso en tuberías se describen en las siguientes publicaciones internacionales: WO 03/020821; WO 03/102075; WO 97/29152; WO 00/01765; WO 00/ 18814; WO 01/02480; WO 01/25328; WO 03/051937; WO 03/033586; WO 00/40620; Patente U.S. 6,248,831; Publicación Japonesa Nos 2004-217802 (Abstrac); 2004-231844 (Abstract); 2003-253063 (Abstract); 2003-128848 (Abstract) y EP0492656B1.

Los tubos de polietileno deberían tener las siguientes características: (1) Una resistencia al impacto suficiente para soportar impactos durante la instalación y el uso a largo plazo, (2) excelente durabilidad a largo plazo bajo presión de agua o gas (específicamente resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR), resistencia a la propagación lenta de grietas (SCG), resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP), resistencia a la cedencia gradual por presión interna) y (3) excelentes propiedades de desempeño en estallidos a las temperaturas de 23°C y 60°C, y excelente estabilidad contra la degradación térmica y por oxidación durante la extrusión y aplicaciones de uso final, como para tubo, cinta para goteo y aplicaciones de tubería y tubos domésticos donde se requiere resistencia a la degradación por el oxígeno y el agua clorada a elevadas temperaturas (hasta de 70°C a 90°C). Además, en la manufacturación de los tubos, la resina del tubo debe exhibir excelente resistencia a la combadura de flujo por gravedad para extrusión exitosa de tubo de pared pesada de diámetro grande, con mínima excentricidad del espesor de la pared. De igual manera la resina para película necesita exhibir un balance mejorado de su capacidad de ser extruida, estabilidad de burbuja, goteo en dardo y propiedades de tensión y rasgado y FAR (Especificaciones del aspecto de las películas [Film Appearance Ratings]), mientras tiene la capacidad de ser extruida exitosamente a todas las velocidades de línea requeridas comercialmente.

Hay necesidad, para la industria, de resinas para tubería de gas natural de polietileno de densidad media (MDPE), las

cuales ofrecen una ventajosa combinación de propiedades térmicas, mecánicas y de procesamiento. También hay necesidad de tubos que tengan mejor durabilidad o mejor resistencia a la propagación lenta de grietas (SCG), mejor resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP), mejorada estabilidad de las resinas y mejor desempeño a largo plazo en estallidos a 60°C y a temperaturas más altas, con buen desempeño a largo plazo en estallidos a 23°C. Algunas de las tecnologías de las tuberías usadas hoy pueden alcanzar buen desempeño en SCG, RCP, y desempeño a largo plazo en estallidos a 23°C, pero carecen del equivalente del desempeño a largo plazo en estallido a 60°C. Otra tecnología de tubería usada hoy puede alcanzar buen desempeño a largo plazo en estallido a 23°C y 60°C y SCG, pero carece de desempeño superior de RCP y SCG. Un objetivo principal de esta invención es proporcionar composiciones que puedan ser usadas en la formación de tubos que satisfagan las necesidades de desempeño mejorado de SCG y RCP y de desempeño a largo plazo en estallidos a 60°C y a temperaturas más altas, mientras que mantiene el buen desempeño en estallidos a 23°C. Las composiciones de las referencias anotadas antes no satisfacen la combinación de características de composición y de propiedades de las composiciones de la invención y de los artículos descritos más adelante.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona una composición, que comprende una mezcla, en donde dicha mezcla comprende un interpolímero de

alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, y

en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal, con base en etileno, de ramificación homogénea o heterogénea y tiene una densidad de 0.922 g/cc a 0.929 g/cc y un índice de fusión de carga alta (I21) de 0.2g/10min a 1.0g/10min, y

en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal, con base en etileno, de ramificación homogénea o heterogénea y tiene una densidad de 0.940 g/cc a 0.955 g/cc y un índice de fusión (I2)de 6g/10min a 50g/10min; y

en donde la mezcla tiene un único pico en un perfil ATREF el cual eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio (CMv) menor que -0.0032 en el log(Mv calculado) contra la temperatura de elución, dicho CMv calculado en el rango de las temperaturas de elución de 70°C a 90°C. La Mv es la viscosidad del peso molecular promedio.

En otro aspecto la invención proporciona un método de preparar una composición que comprende una mezcla, en donde dicha mezcla comprende un interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, comprendiendo dicho método:

a) la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno o la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, en un primer reactor, en la

presencia de un sistema catalizador Ziegler-Natta, para formar un primer producto interpolímero;

b) la transferencia del primer producto interpolímero a otro reactor; y

c) la polimerización, en el otro reactor, del interpolímero con base en etileno que no fue producido en el primer reactor, en presencia del sistema catalizador Ziegler-Natta, y

en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con base en etileno de ramificación heterogénea y tiene una densidad de 0.922 g/cc a 0.929 g/cc y un índice de fusión de carga alta (I21) de 0.2 g/10min a 1.0 g/10min, y

en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con base en etileno de ramificación heterogénea y tiene una densidad de 0.940 g/cc a 0.955 g/cc, y un índice de fusión (I2) de 6g/10min a 50g/10min; y

en donde la mezcla tiene un único pico en un perfil de elución ATREF por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de viscosidad del promedio del peso molecular menor que -0.0032 en el log(MV calculado)en función de la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el rango de las temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en donde Mv es la viscosidad del promedio del peso molecular.

Todavía en otro aspecto, la invención se proporciona para artículos, cada uno comprendiendo por lo menos un componente

formado a partir de una composición de la invención como se describe en este documento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 muestra perfiles ATREF-DV de varias mezclas y resinas competitivas.

Las figuras 2-29 muestran, cada una, un perfil de capa ATREF-DV para una mezcla o una resina competitiva.

La figura 30 es un esquema de regiones de tubo, una paralela a la dirección de la máquina (MD) durante la extrusión, y la otra perpendicular a la dirección MD.

La figura 31 muestra dos barridos lineales representativos (promedio de 60 líneas por muestra) perpendiculares a la dirección de la máquina (MD) en la fabricación del tubo (el tubo 3 es del invento y el tubo 1 es de comparación)

La figura 32 muestra dos barridos lineales representativos (promedio de 60 líneas por muestra) paralelos a la dirección de la máquina (MD) en la fabricación del tubo (el tubo 3 es del invento y el tubo 1 es de comparación).

La figura 33 muestra las pruebas de impacto Charpy en función de la Temperatura (°C) para una composición del invento (perfil superior) y cinco composiciones de comparación (perfiles inferiores).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención proporciona una composición de polietileno que puede ser usada en la fabricación de tubos con resistencia mejorada tanto para la propagación lenta de grietas (SCG) como

para la propagación rápida de grietas (RCP) y con mejoras en el desempeño a largo plazo en estallidos a 60°C. Adicionalmente se ha hallado que algunas de esas composiciones han mejorado el desempeño en estallidos hasta e incluyendo los 90°C, también. Las composiciones de la invención logran propiedades superiores en las tuberías, incluyendo, pero no limitadas a, SCG, RCP, y desempeño a largo plazo en estallidos a 60°C cuando se comparan con las resinas con base en Cr existentes en el mercado. También se proporciona un paquete de estabilización de la invención para tratar la degradación térmica y por oxidación, y de estabilización contra la degradación por UV para el desempeño a largo plazo en estallido, en aplicaciones de plomería doméstica (hasta de 70°C a 90°C).

La invención proporciona composiciones de polietileno que comprenden interpolímeros con base en polietileno, en las cuales el co-monómero y la distribución del peso molecular se ajustan para proporcionar una mezcla final, la cual muestra un único pico en un perfil ATREF el cual eluye por encima de 30°C y el cual tiene un coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio (CMv) menor que -0.0032 en el log(MV calculado)en función de la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el rango de las temperaturas de elución de 70°C a 90°C, aquí Mv es la viscosidad del promedio del peso molecular.

Las composiciones de la invención tienen varios usos potenciales, incluyendo, pero no limitados a, tubos, como se comentó antes, cinta para goteo y tubería para uso agrícola, películas, recubrimientos (por ejemplo recubrimiento de tubos), y geomembranas. La combinación de excelentes ESCR, SCG y

comportamiento a largo plazo en estallidos a altas temperaturas hacen que las composiciones de la invención se ajusten naturalmente en los mercados de películas y tubos. Además las composiciones de la invención pueden ser modificadas con azidas para formar artículos de manufactura, tales como tubos y geomembranas, con mejor resistencia a la SCG y el pandeo (sag) que las resinas convencionales con base en Cr.

La invención proporciona una nueva composición de polietileno para hacer tubos para el transporte de agua, aceite, o gas y otros productos tales como hojas, películas cintas, fibras, tapas y cierres, geomembranas y artículos moldeados por procesos de moldeado, incluyendo el moldeado por soplado, el moldeado por compresión y el moldeado por inyección (por ejemplo el moldeado por inyección de accesorios de tubería).

Como se comentó antes, la invención proporciona una composición, que comprende una mezcla, en donde dicha mezcla comprende un interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, y

en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal y preferentemente un interpolímero lineal con base en etileno de ramificación heterogénea o de ramificación homogénea y tiene una densidad de 0.922 g/cc a 0.929 g/cc y un índice de fusión de carga alta (I21) de 0.2 g/10min a 1.0 g/10min, y

en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal y preferentemente un interpolímero lineal con base en etileno de ramificación heterogénea o de ramificación homogénea y tiene una densidad de 0.940 g/cc a 0.955 g/cc, y un índice de fusión (I2) de 6g/10min a 50g/10min; y

en donde la mezcla tiene un único pico en un perfil ATREF el cual eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio menor que -0.0032 en el log(MV calculado) en función de la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el rango de las temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en donde Mv es la viscosidad del promedio del peso molecular. En una siguiente modalidad la mezcla es una mezcla in situ.

En otra modalidad el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno tiene una densidad desde 0.9229 g/cc hasta 0.9271 g/cc.

En otra modalidad, el CMv es menor que -0.0036. En otra modalidad, el CMv es menor que -0.0040. En otra modalidad, el CMv es menor que -0.0090.

En otra modalidad, la composición tiene una densidad de 0.930 g/cc hasta 0.945 g/cc. En otra modalidad, la composición tiene una densidad menor que 0.945 g/cc. En otra modalidad, la composición tiene una densidad menor que, o igual a 0.942 g/cc.

En otra modalidad, la composición tiene un índice de fusión, I2, desde 0.15 a 0.18 g/10min y una densidad mayor que

0.9375 g/cc. En otra modalidad, la composición tiene un índice de fusión, I2, desde 0.4 hasta 0.8 g/10min.

En otra modalidad, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene una densidad menor que 0.955 g/cc. En otra modalidad, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene una densidad menor que 0.954 g/cc. En otra modalidad, interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene una densidad menor que 0.953 g/cc. En otra modalidad, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene una densidad menor que 0.950 g/cc. En ciertas modalidades, la densidad del componente de bajo peso molecular puede ser hasta de 0.957 g/cc.

En otra modalidad el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal de ramificación heterogénea. En otra modalidad, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal de ramificación heterogénea.

En otra modalidad, interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene un índice de fusión (I2) desde 10 g/10min hasta 40 g/10min. En otra modalidad el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene un índice de fusión (I2) desde 15 g/10min hasta 35 g/10min.

En otra modalidad, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno está presente en una cantidad desde 45 hasta 55 por ciento en peso (% calculado de la fracción), con base en la suma de los pesos del interpolímero de alto peso molecular con

base en etileno y del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno.

En otra modalidad, la composición tiene un índice de fusión, I2, desde 0.05 g/10min hasta 0.5 g/10min. Aún en otra modalidad, la composición tiene una relación I21/I2 desde 30 hasta 80. En una modalidad adicional la composición tiene una relación I21/I2 de 40 a 75 o desde 45 hasta 75.

En otra modalidad, la mezcla tiene menos de 0.5 vinilos/1000 Carbonos, preferentemente menos de 0.4 vinilos/1000 Carbonos, y más preferentemente menos de 0.3 vinilos/1000 Carbonos.

En otra modalidad, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno tiene un valor de g' de uno o mayor

Todavía en otra modalidad, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina. En una modalidad adicional, la α-olefina se selecciona de entre un grupo consistente de α-olefinas C3 a C10. Aún en una modalidad adicional, la α-olefina es preferentemente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1 deceno, y más preferentemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y todavía más preferentemente 1-hexeno.

En otra modalidad, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero etileno/α-olefina. En una modalidad adicional la α-olefina es seleccionada del grupo

que consiste de α-olefinas C3 a C10. Todavía en una modalidad adicional, la α-olefina se selecciona del grupo que consiste de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1 deceno, y más preferentemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y aún más preferentemente 1-hexeno.

Una composición de la invención puede tener una combinación de dos o más modalidades según se describe en este documento.

La invención también proporciona artículos que contienen por lo menos un componente formado a partir de una composición del invento.

En una modalidad, el artículo tiene una prueba de impacto Charpy, a 23°C, mayor que, o igual a, 80KJ/m^2 determinado según ISO 179 (versión 2000).

En otra modalidad, el artículo cumple todos los requerimientos del CSA Z245.1, y tiene un impacto Charpy, a 23°C mayor que, o igual a, 80KJ/m^2, determinado según ISO 179 (versión 2000).

En otra modalidad, el artículo es un artículo moldeado por soplado. En otra modalidad el artículo es un artículo moldeado por inyección. En otra modalidad, el artículo es un artículo moldeado por compresión.

En otra modalidad, el artículo es una cinta para goteo. En una modalidad adicional la cinta de goteo es una cinta agrícola. En otra modalidad, el artículo es una geomembrana.

En otra modalidad, el artículo se selecciona entre un tubo, un recubrimiento, un artículo moldeado por soplado, un artículo moldeado por inyección o un artículo moldeado por compresión.

En otra modalidad, un artículo de la invención tiene un PENT mayor que 1000 horas, preferentemente mayor que 3000 horas y más preferentemente mayor que 5000 horas, y aún más preferentemente mayor que 9000 horas.

En otra modalidad, el artículo tiene un impacto de Charpy a 23°C mayor que, o igual a, 80 kJ/m^2 preferentemente mayor que, o igual a 100 kJ/m^2, determinado según ISO 179 (versión 2000). En otra modalidad, el artículo tiene un impacto Charpy a 0°C mayor que, o igual a, 70 kJ/m^2, preferentemente mayor que, o igual a, 100 kJ/m^2 , según se determinó por ISO 179 (versión 2000). En otra modalidad, el artículo tiene un impacto Charpy a -20°C mayor que, o igual a, 50 kJ/m^2, preferentemente mayor que, o igual a, 60 kJ/m^2, como se determinó por ISO 179 (versión 2000). En otra modalidad, el artículo tiene un impacto Charpy a -40°C mayor que, o igual a, 20 kJ/m^2, preferentemente mayor que, o igual a, 40 kJ/m^2 , como se determinó por ISO 179 (versión 2000).

En otra modalidad, la invención proporciona un tubo que comprende por lo menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En una modalidad adicional, el tubo tiene un desempeño en estallido a 60°C que cumple con las bases de diseño hidrostático de 1000 psi de acuerdo con ASTM D-2837-04. En otra modalidad, el tubo tiene un desempeño en

estallido a 60°C que cumple con las bases de diseño hidrostático de acuerdo con la ASTM D-2837-04, y en donde el tubo pasa el protocolo de prueba primaria de validación para estallido a 60°C de acuerdo con PPI TR#3, sección F.4.1.2 (versión 2003) y ha mantenido el desempeño en estallido a 90°C y esfuerzo de anillo de 690 psi, por encima de 3800 horas, sin presentar falla. En otra modalidad, al tubo se le da color con uno o más colores seleccionados entre el grupo que consiste del blanco, el amarillo, el naranja, el marrón y el negro. Todavía en otra modalidad al tubo se le da color con negro con marcas amarillas o con una o más franjas.

En otra modalidad, el tubo es un tubo SDR 11 de 8 pulgadas, tamaño de acuerdo a la ASTM D-2513-07, y tiene una temperatura crítica, Tc, de propagación rápida de grietas, menor que 0°C a una presión interna de 6 bar, de acuerdo con el método 13477 de ISO.

En otra modalidad, el tubo SDR 11 es de 8 pulgadas de diámetro, tamaño de acuerdo a la ASTM D-2513-07, y tiene una temperatura crítica, Tc, de propagación rápida de grietas, menor que 5°C a una presión interna de 6 bar, de acuerdo con el método 13477 de ISO.

En otra modalidad, el tubo es un tubo SDR 11 de 8 pulgadas, tamaño de acuerdo con ASTM D-2513-07, y tiene una temperatura crítica, Tc, de propagación rápida de grietas, menor que 0°C a una presión interna de 6 bar, de acuerdo al método 13477 de ISO y en donde el tubo tiene un desempeño en estallido a 60°C que cumple las bases de diseño hidrostático de

1000 psi, de acuerdo con ASTM D-2837-04, y en donde el tubo pasa el protocolo de prueba primaria de validación para explosión a 60°C según el PPI TR#3, sección F.4.1.2 (versión 2003), y ha mantenido un desempeño al estallido a 90°C y una resistencia de anillo de 690 psi por encima de 3800 horas, sin presentar falla.

En otra modalidad, el tubo tiene un valor promedio de la perfilometría Ra perpendicular menor que 10. En otra modalidad, el tubo tiene un valor promedio de la perfilometría Ra paralela menor que 10.

En otra modalidad, el tubo es un tubo de "uso doméstico". En una modalidad adicional, el tubo se usa para propósitos de plomería.

En otra modalidad, el tubo es un tubo para gas natural. En una modalidad adicional al tubo se le da color con por lo menos un color seleccionado del grupo que consiste de blanco, amarillo, naranja, marrón, o negro con amarillo, naranja, marrón en franjas y combinaciones de los mismos.

En otra modalidad, la invención proporciona un recubrimiento hecho a partir de una composición de la invención. En una modalidad adicional el recubrimiento es un recubrimiento para tubería. En una modalidad adicional el recubrimiento es un recubrimiento para tubería de acero. En una modalidad adicional, el recubrimiento es un recubrimiento para proteger del ambiente a la tubería de acero. Tales recubrimientos pueden ser usados para proteger las tuberías y otros artículos de la corrosión. En otra modalidad, la

composición tiene un impacto Charpy a 23°C mayor que, o igual a, 80 kJ/m^2, preferentemente mayor que, o igual a, 100 kJ/m^2 , como se determinó por ISO 179 (versión 2000). En otra modalidad, la composición tiene un impacto Charpy a 0°C mayor que, o igual a, 70 kJ/m^2, preferentemente mayor que, o igual a, 100 kJ/m^2 , como se determinó por ISO 179 (versión 2000). En otra modalidad, la composición tiene un impacto Charpy a -20°C mayor que, o igual a, 50 kJ/m^2, preferentemente mayor que, o igual a, 60 kJ/m^2 , como se determinó por la ISO 179 (versión 2000). En otra modalidad, la composición tiene un impacto Charpy a 40°C mayor que, o igual a, 20 kJ/m^2, preferentemente mayor que, o igual a, 40 kJ/m^2, como se determinó por la ISO 179 (versión 2000).

La invención también proporciona una película que comprende por lo menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

Un artículo de la invención puede tener una combinación de dos o más modalidades descritas en este documento.

La invención también proporciona un método de preparar una composición que comprende una mezcla, en donde dicha mezcla comprende un interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, comprendiendo dicho método:

a) la polimerización o del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno o del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, en un primer reactor, en la

presencia de un sistema catalizador Ziegler-Natta, para formar un primer producto interpolímero;

b) la transferencia del primer producto interpolímero a otro reactor; y

c) la polimerización, en el otro reactor, del interpolímero con base en etileno que no fue producido en el primer reactor, en presencia del sistema catalizador Ziegler-Natta, y

en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal, con base en etileno, de ramificación heterogénea y tiene una densidad de 0.922 g/cc a 0.929 g/cc y un índice de fusión de carga alta (I21) de 0.2 g/10min a 1.0 g/10min, y

en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal, con base en etileno, de ramificación heterogénea y tiene una densidad de 0.940 g/cc a 0.955 g/cc, y un índice de fusión (I2) de 6g/10min a 50g/10min; y

en donde la mezcla tiene un único pico en un perfil ATREF el cual eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de viscosidad del promedio del peso molecular menor que -0.0032 en el log(MV calculado)en función de la temperatura de elución, calculado dicho CMv en el rango de las temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en donde Mv es la viscosidad del promedio del peso molecular.

En una modalidad, las polimerizaciones ocurren en por lo menos dos reactores. En otra modalidad, las polimerizaciones

ocurren en dos reactores. En otra modalidad, por lo menos un reactor es un reactor de fase gaseosa.

En otra modalidad, el catalizador solo se alimenta en un primer reactor.

En otra modalidad, la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno ocurre como polimerización de fase gaseosa.

En otra modalidad, la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno ocurre como polimerización en suspensión (slurry).

En otra modalidad la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno ocurre cada una en un reactor de fase gaseosa, y en donde los reactores son operados en serie.

En una modalidad adicional, no se añade catalizador al segundo reactor.

En otra modalidad, la polimerización interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno ocurre como combinación de polimerización en suspensión (slurry) con polimerización en fase gaseosa.

En otra modalidad, la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o la

del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno ocurre en presencia del catalizador Ziegler/Natta.

En otra modalidad la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno ocurre en presencia de un catalizador metaloceno.

En otra modalidad, la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno ocurre en presencia de un compuesto metálico seleccionado del grupo que consta de un compuesto metálico de Vanadio, un compuesto metálico de Zirconio, un compuesto metálico de Hafnio y un compuesto metálico de Titanio.

En otra modalidad, la polimerización en fase gaseosa ocurre en presencia de un agente que induce la condensación, y en donde el punto de rocío del ciclo de gas es menor que la temperatura de entrada del gas reciclado. En una modalidad adicional el agente que induce la condensación es isopentano o hexano.

La invención también proporciona un método de preparar una composición de la invención, comprendiendo dicho método la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno en un reactor y en la presencia de dos sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta.

La invención también proporciona un método de preparar una composición de la invención, comprendiendo dicho método:

a) la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, en un primer reactor, en la presencia de un sistema catalizador Ziegler-Natta, para formar un primer producto polímero;

b) la transferencia del primer producto polímero a un segundo reactor; y

c) la polimerización, adicional del primer producto polímero en el segundo reactor.

La invención también proporciona un método para preparar una composición de la invención, comprendiendo dicho método:

a) la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno o la del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, en un primer reactor, en la presencia de un primer sistema catalizador Ziegler-Natta, para formar un primer producto polímero;

b) la transferencia del primer producto polímero a un segundo reactor; y

c) la polimerización, en el segundo reactor, el interpolímero con base en etileno que no fue producido en el primer reactor en presencia de un segundo sistema catalizador Ziegler-Natta.

Un método de la invención puede tener una combinación de dos o más de las modalidades descritas en este documento.

Las composiciones de la invención, las mezclas, los artículos, pueden, cada uno, comprender una combinación de dos

o más de las modalidades respectivas, como se describe en este documento. Más adelante se describen detalles adicionales de las modalidades de la invención.

Composición Del Polímero

Como se comentó antes, las composiciones de la invención comprenden una mezcla que contiene un interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno. Características adicionales de esos componentes se describirán más adelante.

El Componente de Alto Peso Molecular (HMW)

El interpolímero de alto peso molecular con base en etileno tiene una densidad mayor que, o igual a, 0.922 g/cc, preferentemente mayor que, o igual a, 0.9225 g/cc, y más preferentemente mayor que, o igual a, 0.923 g/cc. En otra modalidad, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno tiene una densidad menor que, o igual a, 0.929 g/cc, preferentemente menor que, o igual a, 0.928 g/cc, y más preferentemente menor que, o igual a, 0.927 g/cc. En otra modalidad, la densidad del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno está en el rango de 0.922 a 0.928 g/cc, y preferentemente en el rango de 0.9229 a 0.9271 g/cc. Cuando la densidad es mayor que 0.929 y/o menor que 0.922, se afecta el desempeño en estallidos a 60°C.

El interpolímero de alto peso molecular con base en etileno tiene un índice de fusión de carga alta, I21, (190°C, 21.6 kg de peso ASTM 1238-03) mayor que, o igual a, 0.20, preferentemente mayor que, o igual a, 0.25, y más

preferentemente mayor que, o igual a 30 (unidades en gramos por 10 minutos). En otra modalidad, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno tiene un índice de fusión de carga alta, I21, menor que, o igual a, 1.0, preferentemente menor que, o igual a, 0.9, y más preferentemente menor que, o igual a 0.8. Aún en otra modalidad, el I21 tiene un rango de 0.20 a 1.0 gramos por 10 minutos, y preferentemente de 0.25 a cerca de 1.0 gramos por 10 minutos. Cuando el I21 es mayor que 1.0 o es menor que 0.20 se afecta el desempeño a largo plazo en estallido a 60°C.

En otra modalidad, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero etileno/α-olefina. En una modalidad, la α-olefina es una α-olefina C3-C20, una α-olefina C4-C20 y más preferentemente una α-olefina C4-C12 y aún más preferentemente un α-olefina C4-C8 y con preferencia máxima una α-olefina C6-C8.

El término "interpolímero" como es usado en este documento, se refiere a un polímero que dentro tiene polimerizados por lo menos dos monómeros. El interpolímero incluye, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros. Como se mencionó antes, el interpolímero incluye particularmente un polímero preparado por la polimerización de etileno con al menos un co-monómero, típicamente una alfa olefina (α-olefina) de 3 a 20 átomos de Carbono (C3-C20), o de 4 a 20 átomos de Carbono (C4-C20), o de 4 a 12 átomos de Carbono (C4-C12), o de 4 a 8átomos de Carbono (C4-C8), o de 6 a 8 átomos de Carbono (C6-C8). Las α-olefinas incluyen, pero no están limitadas a,

propileno 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, y 1-octeno. Las α-olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno y aún más preferentemente 1-hexeno. La α-olefina es deseablemente una α-olefina C3-C10 y más deseablemente una α-olefina C3-C8 y más deseablemente α-olefina C6-C8.

Los interpolímeros incluyen copolímeros etileno/buteno (EB), etileno/hexeno-1 (EH), copolímeros Etileno/octeno-1 (EO), etilen/alfa-olefina/dieno modificados (EAODM), interpolímeros tales como los interpolímeros etilen/propilen/dieno modificados (EPDM) y terpolimeros etilen/propilen/octeno. Los copolímeros preferidos incluyen los copolímeros EB, EH y EO y con mayor preferencia los copolímeros EH y EO.

En una modalidad preferida, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero etileno/1-hexeno. En una modalidad adicional el copolímero etileno/1-hexeno tiene una proporción de hexeno/etileno (C6/C2) de 0.03:1 a 0.105:1. Todavía en otra modalidad el copolímero etileno/1-hexeno tiene una proporción de hidrógeno/etileno (H2/C2) de 0.01 a 0.09. En otra modalidad, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno tiene una g' de 1 lo que significa un polímero lineal.

El componente de alto peso molecular puede comprender una combinación de dos o más modalidades como se describe en este documento.

El Componente De Bajo Peso Molecular (LMW)

El interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene una densidad mayor que, o igual a 0.940, preferentemente mayor que, o igual a 0.942 g/cc y más preferentemente mayor que, o igual a 0.945 g/cc. En otra modalidad, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene una densidad menor que, o igual a 0.957 g/cc, preferentemente menor que o igual a 0.955 g/cc. En otra modalidad, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene una densidad menor que, o igual a 0.953 g/cc. En otra modalidad la densidad está en el rango de 0.940 a 0.955 g/cc y preferentemente de 0.946 a 0.955 g/cc. Típicamente cuando la densidad es mayor que 0.955 g/cc el desempeño en estallido no es el más óptimo. Cuando la densidad es menor que 0.940 g/cc, se afectará el desempeño en explosión.

El interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene un índice de fusión, I2, (190°C, 2.16 kg de peso, ASTM 1238-03) mayor que, o igual a, 6, preferentemente mayor que, o igual a, 7, y más preferentemente mayor que, o igual a 8 (unidades de gramos por 10 minutos). En otra modalidad, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene un índice de fusión, I2, menor que, o igual a, 50, preferentemente menor que, o igual a, 47, y más preferentemente menor que, o igual a, 45. En otra modalidad, el índice de fusión tiene un rango de 6 a 50 gramos por 10 minutos, preferentemente el rango de 8 a 47 gramos por 10 minutos, más preferentemente el rango de 10 a 45 por 10 minutos, y aún más preferentemente de 15 a 25 gramos por 10 minutos. Cuando el I2

es mayor que 50 o menor que 6, se afectará el desempeño en estallido a 60°C.

En otra modalidad, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero etileno/α-olefina. En otra modalidad, la α-olefina es una α-olefina C3-C20, preferentemente una α-olefina C4-C20, y más preferentemente una α-olefina C4-C12, y aún más preferentemente una α-olefina C4-C8 y con preferencia máxima una α-olefina C6-C8. Las α-olefinas incluyen pero no están limitadas a, propileno 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, y 1-octeno. Las α-olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Las α-olefinas especialmente preferidas incluyen 1-hexeno y 1-octeno y más preferentemente 1-hexeno. La α-olefina es deseablemente una α-olefina C3-C8 y más deseablemente una α-olefina C4-C8 y con máxima preferencia una α-olefina C6-C8.

Los interpolímeros incluyen copolímeros etileno/buteno-1 (EB), etileno/hexeno-1 (EH), copolímeros Etileno/octeno-1 (EO), etileno/alfa-olefina/dieno modificado (EAODM), interpolímeros tales como interpolímeros etilen/propilen/dieno modificados (EPDM) y terpolimeros etilen/propilen/octeno. Los copolímeros preferidos incluyen EB, EH y EO y los copolímeros más preferidos son EH y EO.

En una modalidad preferida, el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un copolímero etileno/1-hexeno. En una modalidad adicional el copolímero étileno/1-

hexeno tiene una proporción de hexeno/etileno (C6/C2) de 0.01 a 0.065. Todavía en otra modalidad el copolímero etileno/1-hexeno tiene una proporción hidrógeno/etileno (H2/C2) de 0.1 a 1.0. El componente LMW es un polímero lineal.

El componente de bajo peso molecular puede comprender una combinación de dos o más modalidades como se describió en este documento.

En una modalidad preferente, el componente LMW se determina por la operación del reactor, en un conjunto conocido de condiciones, para producir la deseada densidad y el deseado índice de fusión del componente. Estas condiciones se determinan por producción de ese producto solo para determinar la temperatura del reactor apropiada, las proporciones H2/C2 y C6/C2, las cuales entonces son usadas cuando se maneja el componente LMW, como segundo reactor, en serie, para obtener la densidad y el índice de fusión deseados.

Un proceso preferido para producir el componente LMW solo es el siguiente. El etileno es copolimerizado con el 1-hexeno en un reactor de lecho fluidizado. La polimerización es conducida continuamente después de alcanzar el equilibrio, bajo las respectivas condiciones, como se establece en las tablas (Ver las Tablas 1A y 1B) más adelante. La polimerización se inicia por la alimentación continua del catalizador y el cocatalizador en un lecho fluidizado de gránulos de polietileno, junto con etileno, 1-hexeno e hidrógeno. Los gases inertes Nitrógeno e isopentano, compensan la presión restante en los reactores. Podría desarrollarse, entonces, un modelo de

TABLA 1A: Condiciones de Reacción

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura °C	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
Presión Psig	399	398	399	399	299	299	299
Presión Parcial de C2, psi	90.0	90.0	89.0	90.0	73.3	73.5	52.3
Relación Molar H2/C2	0.60	0.40	0.90	0.83	0.600	0.614	0.584
Relación Molar C4/C2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Relación Molar C6/C2	0.033	0.034	0.031	0.032	0.033	0.020	0.060
IC5%	0.867	0.820	0.860	0.842	0.283	0.329	0.383
Tasa de alimentación del catalizador, µl/h	4.8	3.5	5.4	5.4	3	3	3
Cocatalizador	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL	2.5% TEAL
Tasa de alimentación del cocatalizador, cc/h	210	183	231	210	128	130	134
Tasa de producción , lb/h	28.3	28.3	24.6	26.5	25.0	24.9	24.9
Peso del lecho, lbs	83.7	83.7	83.3	83.1	66.4	66.8	66.6
FBD (lb/ft^3)	13.2	12.2	14.5	14.2	11.9	11.8	11.7
Volumen del lecho ft^3	6.3	6.9	5.7	5.9	5.6	5.7	5.7
Tiempo de residencia, h	3.0	3.0	3.4	3.1	2.7	2.7	2.7
STY, $lb/h/ft^3$	4.5	4.1	4.3	4.5	4.5	4.4	4.4

Tabla 1B: Propiedades de la Resina

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Índice de Fusión, dg/min I2	21.3	7.4	65.6	48.5	19.73	17.80	22.93
Índice de Fusión, dg/min I5	61.0	21.1	187.1	137.9	56.6	51.2	66.0
Índice de Flujo, dg/min I21	548	182	1688	1238	517	461	604
Densidad, g/cc	0.9508	0.9474	0.9535	0.9525	0.9497	0.9537	0.9418
MFR (I21/I2)	25.7	24.6	25.7	25.5	26.2	25.9	26.3
MFR (I21/I5)	9.0	8.6	9.0	9.0	9.1	9.0	9.2
Ti Residual, ppm	1.74	1.42	2.14	2.18	2.36	2.34	3.28
Al Residual, ppm	57.0	48.5	59.1	62.0	74.0	110.0	71.0
Al/Ti molar	58.6	61.0	49.6	50.1	56.0	83.0	38.8
Densidad a Granel lb/ft^3	22.2	19.1	24.2	23.6	22.2	22.5	21.7
APS, pulgadas	0.023	0.028	0.021	0.021	0.023	0.026	0.019
Finos, % en peso que pasan la malla 120	2.40	1.06	2.20	2.93	2.04	1.80	4.52

Interpolímeros Lineales Con Base En Etileno

Como se comentó anteriormente el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno son cada uno un interpolímero lineal con base en etileno y preferentemente un interpolímero lineal con base en etileno con ramificación homogénea o heterogénea. El término "interpolímero lineal con base en etileno", como es usado en este documento, se refiere a

un interpolímero que carece de ramificaciones de cadena larga, o carece de cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga, como se determinan por las técnicas conocidas en la técnica, tales como espectroscopía NMR (por ejemplo 1C NMR como se describe por Randall, Rev. Macromal. Chem. Phys., C29(2&3), pp 285-293, incorporado aquí como referencia). Los interpolímeros con ramificaciones de cadena larga están descritos en la patente EE. UU. Nos. 5,272,236 y 5,278,272. Como se conoce en la técnica los interpolímeros lineales de ramificación homogénea y heterogénea tienen ramificaciones de cadena corta debido a la incorporación del co-monómero dentro de la cadena de polímero en crecimiento.

Los términos "homogéneo" y "ramificación-homogénea" se usan en referencia a un polímero de etileno/α-olefina (o interpolímero), en el cual el co-monómero α-olefina es distribuido al azar dentro de una molécula de polímero dada, y sustancialmente todas las moléculas tienen la misma proporción de etileno a co-monómero. Estos interpolímeros se preparan típicamente usando un sistema catalítico de metaloceno.

Los interpolímeros lineales de etileno con ramificación homogénea son interpolímeros de etileno, los cuales carecen de ramificaciones de cadena larga (o de cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga), pero sí tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del co-monómero polimerizado dentro del interpolímero, y en el cual el co-monómero está homogéneamente distribuido, tanto dentro de la misma cadena de polímero, como entre las diferentes cadenas del polímero. Los

interpolímeros de etileno con ramificado lineal homogéneo carecen de ramificaciones de cadena larga, justo como es el caso para los polímeros lineales de polietileno de baja densidad o los polímeros lineales de polietileno de alta densidad, hechos usando procesos de polimerización con distribución de ramificación uniforme como está descrito, por ejemplo, por Elston en la patente de EE. UU. 3,645,992.

Ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ α-olefina con ramificado lineal homogéneo incluyen polímeros TAFNER™ suministrados por Mitsui Chemical Company y polímeros EXCEED™ suministrados por ExxonMobil Chemical Company.

En una modalidad preferida, el interpolímero con base en etileno es un interpolímero lineal de etileno con ramificación heterogénea. Los interpolímeros lineales de etileno con ramificación heterogénea incluyen, pero no están limitados a, interpolímeros de etileno y una o más α-olefinas C3 a C8. Los interpolímeros de etileno con ramificación heterogénea pueden ser preparados usando sistemas catalíticos de Ziegler-Natta. Ambas, la distribución del peso molecular y la distribución de las ramificaciones de cadena corta, proviniendo cada una de una copolimerización de una α-olefina (o un co-monómero), son relativamente amplias comparadas con los interpolímeros lineales y sustancialmente lineales de etileno con ramificaciones homogéneas y ramificaciones (no) homogéneas. Los interpolímeros lineales de etileno con ramificación heterogénea pueden ser hechos con procesos en solución, en suspensión de partículas (slurry), o en fase gaseosa usando catalizador

Ziegler-Natta. Por ejemplo, véase la patente EE. UU. No 4,339,507, la cual está completamente incorporada en este documento como referencia.

Los interpolímeros lineales con base en etileno con ramificación heterogénea difieren de los interpolímeros con base en etileno con ramificación homogénea, primariamente en la distribución de la ramificación de su co-monómero. Por ejemplo Los interpolímeros con ramificación heterogénea tienen una distribución de las ramificaciones en la cual las moléculas del polímero no tienen la misma proporción de etileno a co-monómero. Por ejemplo, los polímeros LLDPE de ramificación heterogénea tienen una distribución de las ramificaciones, incluyendo una porción altamente ramificada (similar a un polietileno de densidad muy baja), una porción medianamente ramificada (similar a un polietileno medianamente ramificado) y una porción esencialmente lineal (similar a un polietileno homopolímero lineal).

Como se comentó anteriormente, los interpolímeros de ramificación heterogénea con base en etileno se preparan típicamente con un sistema catalítico Ziegler-Natta. Esos interpolímeros lineales carecen de ramificaciones de cadena larga, o de cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga, como se discutió anteriormente.

Los interpolímeros de ramificación heterogénea con base en etileno incluyen, pero no están limitados a, polietileno lineal de densidad media (LMDPE), polietileno lineal de densidad baja (LLDPE), polietileno de densidad muy baja

(VLDPE), y polietileno de densidad ultra baja (ULDPE). Los polímeros comerciales incluyen polímeros DOWLEX™, polímeros ATTANE™, polímeros TUFLIN™ y polímeros FLEXOMER™ (todos de DOW Chemical Company), y polímeros LLDPE ESCORENE™ (DE Exxon Mobil).

En una modalidad preferida, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno se prepara usando un sistema catalítico Ziegler-Natta, y el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno se prepara usando un sistema catalítico Ziegler-Natta.

En otra modalidad el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un el interpolímero lineal con base en etileno con ramificación heterogénea y el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con base en etileno con ramificación heterogénea.

Mezcla De Polietileno

Como se comentó anteriormente, la mezcla de polietileno de la invención comprende un interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno. En una modalidad preferida, la mezcla es una mezcla in situ. Una mezcla in situ se forma en un reactor de polimerización (o mezcla en reactor), que es opuesta a la mezcla post-reactor formada mezclando los componentes del polímero después de la polimerización separada de cada componente.

La mezcla de la invención tiene un único pico en perfil ATRREF el cual eluye por encima de 30°C, y tiene un

coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio (CMv) menor que -0.0032, y preferentemente menor que -0.0036, y más preferentemente menor que -0.0040, en el log(Mv calculado) en función de la temperatura de elución, dicha CMv calculada en el rango de las temperaturas de elución de 70°C a 90°C. Aquí Mv es la viscosidad del peso molecular promedio.

ATREF

Información General

La mezcla de la invención se caracteriza por ATREF (Análisis por Fraccionamiento por Elución con Elevación de Temperatura) descrito, por ejemplo, en Wild et al., Journal of Polimer Science, Poly. Phys. Ed., Vol 20, p 441 (1982); en la patente de EE. UU. 4,789,081 (Hazlitt et al.); o en la patente de EE. UU. 5,089,321 (Chum et al), las divulgaciones de todos los cuales están totalmente incorporados en este documento como referencia. Véase también L.G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Poly. Symp., 45, 25-37 (1990) el cual está totalmente incorporado en este documento como referencia.

En la técnica del Análisis por Fraccionamiento por Elución con Elevación de Temperatura (como se describe en la patente de EE.UU. 4,789,081), la composición de polímero a ser analizada se disuelve en un solvente caliente apropiado (por ejemplo, 1,2,4,-triclorobenzeno), y se le permite cristalizar en columna que contenga un soporte inerte (por ejemplo, perdigones de acero inoxidable), por reducción lenta de la temperatura de la columna. La columna está equipada con (1) un detector infrarrojo (por ejemplo un IR-4 de Polymer ChAR, Valencia,

Spain) o un (detector de) índice de refracción y (2) un detector viscosímetro diferencial (DV). Una curva de cromatografía de ATREF-DV se genera entonces por elución de la muestra de polímero cristalizado de la columna, incrementando lentamente la temperatura de la columna.

La curva ATREF también es frecuentemente llamada la distribución de la ramificación de cadena corta (SCBD), puesto que indica cómo el co-monómero (por ejemplo hexeno) es distribuido a través de la muestra, en la que a medida que decrece la temperatura de la elución, el contenido del co-monómero aumenta. El detector IR proporciona la concentración de polímero como una función de la temperatura, la cual puede ser usada para generar la distribución de la ramificación de cadena corta. El viscosímetro diferencial detector proporciona un estimado de la viscosidad del peso molecular promedio a cada temperatura de elución (véase la patente de EE.UU. 4,789,081). Las curvas generadas que muestran datos obtenidos tanto del detector de IR como del viscosímetro diferencial detector se conocen como, colectivamente, un perfil de superposición de ATREF-DV.

Las mezclas de la invención muestran una disminución característica en la medida de viscosidad del peso molecular promedio (Mv) a medida que la temperatura de la columna aumenta. Esta disminución de la Mv es observada especialmente en la región de 70°C a 90°C. En esta región (70°C a 90°C) se puede calcular una pendiente por regresión del log(Mv)en función de la temperatura de elución, usando una técnica de regresión lineal, tal como la disponible en el programa de

EXCEL LINEST (MicroSoft Corp., Redmont, washington). La pendiente por regresión también es llamada el coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio (CMv).

Una descripción más detallada del Análisis por Fraccionamiento por Elución con Elevación de Temperatura-Viscosimetría Diferencial (ATREF-DV) se presenta más adelante.

Determinación Del Coeficiente De Viscosidad Del Peso Molecular Promedio (CMv) usando ATREF-DV

El Análisis por Fraccionamiento por Elución con Elevación de Temperatura- Viscosimetría Diferencial, ATREF-DV, fue realizado sobre las muestras de polímero, usando los métodos y aparatos descritos por Wild[1] y Hazlitt[2,3]. La columna fue construida de tubo de acero inoxidable de pared delgada de 1/8"x 18" y empacada con perdigones de acero inoxidable de 0.023" x 0.023" de Pellets Inc. (Tonawanda, New York). La columna tuvo un volumen intersticial de 1.5 ml.

Un horno controlado para GC (Cromatografía a Gas) se usó para afectar los perfiles de temperatura. Dos hornos adicionales proporcionaron control térmico a temperatura alta, respectivamente, para la cámara de carga de la muestra y una sección de valoración, la cual contenía varias válvulas para dirigir el flujo del solvente. Estos dos últimos hornos se mantuvieron a 130°C.

---

[1] L.Wild, T.R. Ryle, D.C. Knobeloch, and I.R. Peat, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 20, 441-455 (1982)

[2] L. Hazlitt and D. Moldovan, US Patent 4,789,081, 1989

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

Como se comentó anteriormente, la muestra del polímero fue disuelta en un solvente apropiado, tal como 1,2,4-triclorobenceno (conteniendo 180 ppm de BHT como antioxidante) para formar una solución del polímero. La concentración inicial de polímero fue entre 50 mg y 200 mg en 50 ml (a temperatura ambiente) del 1,2,4-triclorobenceno (TBC) y esta concentración fue ajustada para acomodar la agudeza de los picos de la elución, de manera que no excedieran la respuesta máxima para la concentración y la detección de la viscosidad en el medio físico (hardware) para la colección de los datos. Esos ajustes pueden ser hechos por alguien con experiencia en la técnica.

La solución del polímero fue depositada en la columna de acero inoxidable, a una temperatura de columna de 130°C. Una vez depositada en la columna, la temperatura de la columna fue disminuida a una tasa sostenida de -0.1°C/min, hasta una temperatura final de la columna de cerca de 20°C. A continuación la temperatura de la elución fue incrementada a una tasa de 1.0°C/min, desde 20°C hasta 122°C. En este momento también comenzó la elución del solvente, y la tasa de flujo del solvente (1,2,4-triclorobenceno conteniendo 180 ppm de BHT como antioxidante) fue de 1.0 ml/min. La elución fue dirigida, vía líneas de transferencia calientes, a, primero, un detector de infrarrojo IR-4[4], segundo un detector[5] PD2040 dispersor de luz laser de bajo ángulo (LALLS), y finalmente, un viscosímetro[6] diferencial Modelo H502C. Cada detector fue mantenido a una temperatura de 140°C. Se proporcionó un recipiente para el

[4] Vendido por PolymerChar de Valencia, España
[5] Vendido por Precision Detectors of Bellingham MA.
[6] Vendido por Viscotek of Houton, Texas.

solvente de desecho después de la secuencia de detectores. El control de temperatura, la secuencia de las válvulas y la recolección de datos fueron llevados a cabo usando el programa[7] de computador LabView[8] en un computador personal.

Los datos recolectados para cada polímero, durante cada elución del aparato ATREF-DV, consistieron de la temperatura de la columna de elución [RTD, T_i(°C)] la masa o respuesta de concentración [detector infrarrojo, IR_i(mv)], la respuesta de viscosidad diferencial [viscosímetro diferencial, DP_i(mv)], la presión de entrada [viscosímetro diferencial, IP_i(mv)], y la respuesta a la dispersión de la luz [detector LALLS, LS_i(mv)]. Estos son recolectados a intervalos de cinco segundos. Las desviaciones del detector o los tiempos de retardo son corregidos en la etapa de procesamiento de los datos. Los varios detectores son calibrados por el uso de polímeros de peso molecular promedio y viscosidad intrínseca[9] conocidos. En las siguientes ecuaciones se usan los datos con la línea de referencia sustraída, donde el subíndice i representa un punto arbitrario de los datos.

La ecuación 1 muestra la relación entre la viscosidad intrínseca $[\eta]_0$, y la viscosidad del peso molecular promedio, Mv, para la totalidad del polímero. Los valores de K y a son $6.3*10^{-4}$ y 0.7, respectivamente.

[7] Escrito bajo contrato con Quantum Automation of Houston, TX
[8] Marca Registrada de National Instruments of Austin, TX
[9] A. Degroot et al., Waters International GPC Conference (1998)

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

La ecuación 2 describe cómo la viscosidad diferencial, η_i, y la presión de entrada, Entrada_P_i, es usada para estimar $[\eta]_{0,i}$ para un punto arbitrario de los datos empleando la concentración c_i

$$[\eta]_{0,i} = \frac{4 \cdot \eta_i}{Inlet\_P_i - 2 \cdot \eta_i} \Big/ c_i$$ (Ecuación 2)

La ecuación 3 describe cómo calcular la viscosidad del peso molecular promedio $M_{v,i}$.

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

Las ecuaciones 4 y 5 describen cómo usar las señales del viscosímetro, DP_i e IP_i Para estimar la viscosidad diferencial, η_i, y la presión de entrada, Entrada_P_i.

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

$$Inlet\_P_i = k_{IP} \cdot IP_i$$ (Ecuación 5)

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

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

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

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

La ecuación 8 muestra cómo calcular el peso promedio del peso molecular para un punto arbitrario.

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

Las ecuaciones 9 y 10 se usan para estimar los valores de las constantes de varios detectores k_{DP}, k_{IP}, k_{LS} usando por lo menos dos polímeros, para los cuales la viscosidad intrínseca y el peso promedio del peso molecular son conocidos, y ajustando las constantes del detector hasta que los momentos apropiados son obtenidos.

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

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

Alternativamente el viscosímetro puede ser calibrado usando los métodos descritos por el fabricante, y las constantes restantes k_{IR}, k_{LS}, pueden ser obtenidas como se describió anteriormente. Para los propósitos de la presente invención, solo se requiere la viscosidad del peso molecular promedio, $M_{v,i}$.

Como se comentó anteriormente, la viscosidad del peso molecular promedio, $M_{v,i}$, y las temperaturas de elución, T_i son usadas para calcular el coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio, CMv, usando regresión lineal sencilla. Este coeficiente es la pendiente para la línea de regresión (log(Mv) en función de la temperatura de elución) usando los puntos entre 70°C y 90°C en los datos de ATREF-DV. Los valores del logaritmo de la viscosidad del peso molecular promedio, $Log(M_{v,i})$, son tratados como los valores del eje Y y las temperaturas de elución, T_i, son tratados como los valores del eje X. Como se comentó anteriormente la pendiente de la regresión puede ser obtenida usando las rutinas comercialmente disponibles, tales como la función LIEST en EXCEL[10].

Composición del Polietileno

En una modalidad, la composición tiene una densidad mayor que, o igual a, 0.930 g/cc, preferentemente mayor que, o igual a, 0.932 g/cc, y más preferentemente mayor que, o igual a, 0.935 g/cc y con preferencia máxima mayor que o igual a 0.9375 g/cc. En otra modalidad, la composición tiene una densidad menor que, o igual a, 0.945 g/cc, preferentemente menor que, o igual a, 0.942 g/cc. En otra modalidad la composición tiene una densidad desde 0.930 hasta 0.945 g/cc, y preferentemente desde 0.932 hasta 0.943 g/cc, y más preferentemente desde 0.935 hasta 0.942 g/cc y con preferencia máxima desde 0.9375 hasta 0.942 g/cc.

[10] Sold by Microsoft Corp.

En una modalidad preferida, la composición tiene un índice de fusión de carga alta, I21, (190°C, 21.6 kg de peso, ASTM 1238-03) mayor que, o igual a, 5, preferentemente mayor que, o igual a, 6, y más preferentemente mayor que, o igual a, 7 (unidades en gramos por 10 minutos). En otra modalidad, la composición tiene un índice de fusión de carga alta, I21, menor que, o igual a, 18, preferentemente menor que, o igual a, 16, y más preferentemente mayor que, o igual a, 14. Todavía en otra modalidad, la I21 tiene un rango de 5 a 18 gramos por 10 minutos, y preferentemente en el rango de 7 a 15 gramos por 10 minutos, y más preferentemente de 7.5 a 12 gramos por 10 minutos. Una composición con un índice de fusión de carga alta menor que 5 será más difícil de extruir. Una composición con un índice de fusión de carga alta mayor que 18 tendrá propiedades de desempeño reducidas de SCG, de RCP, de estallido a largo plazo, y similares.

En otra modalidad, el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno está presente en una cantidad menor que, o igual al 60 por ciento en peso, preferentemente menor que, o igual al 58 por ciento en peso, y más preferentemente menor que, o igual al 55 por ciento en peso, con base en la suma de los pesos del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y del el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno. En otra modalidad el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno está presente en una cantidad mayor que, o igual al 40 por ciento en peso, preferentemente mayor que, o igual al 42 por ciento en peso, y más preferentemente mayor que, o igual al 45 por ciento en peso,

con base en la suma del peso del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y el del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno. En otra modalidad, la proporción en peso de interpolímero de alto peso molecular con base en etileno a interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno (HMW/LMW) es de 60/40 a 45/55, y más preferentemente de 55/45 a 45/55.

La composición puede comprender una combinación de dos o más modalidades conforme a las descritas en este documento.

Catalizador

Los sistemas de catalizador de Ziegler-Natta son sistemas típicos de catalizador con metal de transición, los cuales puede ser usados para preparar la mezcla de la invención, tales como los sistemas de catalizador con base en magnesio/titanio, los cuales puede ser tipificados por el sistema de catalizadores descrito en la EE.UU. 4,302,565, incorporada a este documento como referencia. Véase también la WO 2006/023057, y la WO 2005/012371, cada una incorporada a este documento como referencia.

En algunas modalidades, los catalizadores preferidos, usados en el proceso para preparar las mezclas de la presente invención, son del tipo de magnesio/titanio. En particular, para la polimerización en fase gaseosa, el catalizador está hecho de un precursor que comprende cloruros de magnesio y titanio en un solvente donante de electrones. Esta solución a menudo es depositada o sobre un soporte poroso para catalizador o se añade un relleno, el cual, en subsecuente secado por

atomizado, proporciona fortaleza mecánica adicional a las partículas. Las partículas sólidas de cualquiera de los métodos de soporte a menudo son suspendidas (slurried) en un diluyente, produciendo una mezcla de alta viscosidad, la cual se usa luego como precursor del catalizador. Tipos de catalizadores modelo son descritos en la patente de EE.UU. 6,187,866 y la patente de EE.UU. 5,290,745 los contenidos enteros de las cuales son incorporado a este documento como referencia. También pueden emplearse sistemas de catalizadores precipitados/cristalizados, tales como los descritos en la patente de EE.UU. 6,511,935 y la patente de EE.UU. 6,248,831, los contenidos enteros de las cuales son incorporado a este documento como referencia.

En una modalidad, el precursor del catalizador tiene la fórmula $Mg_dTi(OR)_eX_f$ $(ED)_g$, en donde R es un radical de hidrocarburo aromático o alifático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR', en donde R' es un radical de hidrocarburo aromático o alifático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR es igual o diferente; X es independientemente cloro, bromo o yodo; ED es un donante de electrones; d es de 0.5 a 56; e es 0, 1, o 2; f es de 2 a 116; y g es > 2 y hasta 1.5*d+3. Tal precursor es preparado a partir de un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y un donante de electrones.

El donante de electrones es una base Lewis orgánica, líquida a temperaturas en el rango de cerca de 0°C hasta cerca de 200°C, y en la cual los compuestos de magnesio y titanio son solubles. Los compuestos que donan electrones también son mencionados algunas veces como bases de Lewis. El donante de electrones puede ser un éster alquílico de ácido carboxílico

aromático o alifático, una cetona alifática, una amina alifática, un alcohol alifático, un éter de cicloalquilo o alquilo o las mezclas de los mismos y cada donante de electrones tiene entre 2 y 20 átomos de carbono. Entre esos donantes de electrones los preferidos son los éteres de cicloalquilo o alquilo que tengan de 2 a 20 átomos de carbono; dialquil, diaril, y alquilaril cetonas que tengan de 3 a 20 átomos de carbono; y ésteres alquil, alcoxi, y alquilalcoxi de ácidos carboxílicos de arilo y alquilo que tengan de 2 a 20 átomos de carbono. El donante de electrones de preferencia máxima es el tetrahidrofurano. Otros ejemplos de donantes de electrones apropiados son formato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, éter de etilo, dioxano, éter de di-n-propilo, éter de dibutilo, etanol, 1-butanol, formato de etilo, acetato de metilo, anisato de etilo, carbonato de etileno, tetrahidropiran, y etil propionato.

Mientras que inicialmente puede ser usado un gran exceso de donante de electrones para proporcionar el producto de la reacción del compuesto de titanio y el donante de electrones, el precursor del catalizador final contiene cerca de 1 a 20 moles del donante de electrones por mol de compuesto de titanio y preferiblemente cerca de 1 hasta cerca de 10 moles de donante de electrones por mol de compuesto de titanio.

Puesto que el catalizador actuará como un patrón para el crecimiento del polímero, es esencial que el precursor del catalizador sea convertido en un sólido. También es esencial que el sólido resultante tenga forma y tamaño de partícula apropiados para producir partículas de polímero con una

distribución de tamaño relativamente estrecha, bajas cantidades de finos y buenas características de fluidez. Aunque en esta solución de base de Lewis los compuestos de magnesio y titanio pueden ser impregnados en un soporte poroso y secados para formar un catalizador sólido, se prefiere que la solución sea convertida en un catalizador sólido vía un secado por atomización. Cada uno de estos métodos forma, entonces, "un precursor del catalizador con soporte". El producto catalizador secado por atomización se coloca luego, preferiblemente dentro de una suspensión (slurry) de aceite mineral. La viscosidad del diluyente de la suspensión (slurry) de hidrocarburos es suficientemente baja, de manera que la suspensión puede ser convenientemente bombeada a través del aparato de pre-activación, y eventualmente dentro del reactor de polimerización. El catalizador es alimentado usando un alimentador de catalizador en suspensión (slurry). En los sistemas de reacción comerciales se usa típicamente una bomba de tornillo excéntrico, tal como una bomba Moyno, mientras que una bomba de jeringa de pistón dual es usada típicamente en los sistemas de reacción a escala piloto, donde los flujos del catalizador son menores que, o igual a 10 cm^3/h (2.78 x10-9 m^3/s)de suspensión (slurry).

También se alimenta al reactor un cocatalizador, o activador, para efectuar la polimerización. Se requiere la activación completa por el cocatalizador adicional para alcanzar la actividad total. La activación completa ocurre normalmente en el reactor de polimerización, aunque también

pueden ser usadas las técnicas enseñadas en EP 1,200,483, incorporado en este documento como referencia.

Los cocatalizadores, los cuales son agentes reductores, constan típicamente de compuestos de aluminio, pero son posibles compuestos de litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos, así como compuestos de otros metales térreos, diferentes al aluminio. Los compuestos usualmente son hidruros, compuestos organometálicos o haluros. El butil litio y el dibutil magnesio son ejemplos de compuestos útiles.

Un compuesto activador, el cual generalmente es usado con cualquiera de los precursores del catalizador con base en titanio puede tener la fórmula $AlR_aX_bH_c$, en donde cada X es independientemente cloro, bromo, yodo o OR'; cada R y cada R' es independientemente un radical de hidrocarburo alifático saturado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; b es de 0 a 1.5; c es 0 ó 1; y a+b+c = 3. Los activadores preferidos incluyen mono y dicloruros de alquilaluminio, en donde cada radical alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y los trialquilaluminios. Son ejemplos el cloruro de dietilaluminio y tri-n-hexilaluminio. Se usan cerca de 0.10 moles hasta cerca de 10 moles, y preferiblemente cerca de 0.15 moles hasta cerca de 2.5 moles de activador por mol de donante de electrones. La relación molar de activador a titanio está en el rango de cerca de 1:1 hasta cerca de 10:1, y está preferentemente en el rango de cerca de 2:1 hasta cerca de 5:1.

El cocatalizador hidrocarbilo de aluminio puede ser representado por la fórmula R_3Al o R_2AlX, en donde cada R es

independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo, o hidrógeno; por lo menos una R es hidrocarbilo; Y dos o tres radicales R pueden unirse para formar una estructura heterocíclica. Cada R, la cual es un radical hidrocarbilo, puede tener de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente tener de 1 a 10 átomos de carbono. X es un halógeno, preferiblemente cloro, bromo o yodo. Los siguientes son ejemplos de compuestos de hidrocarbilo de aluminio: Triisobutilaluminio, Tri-n-hexilaluminio, hidruro de di-isobutil-aluminio, hidruro de dihexilaluminio, di-isobutilhexilaluminio, isobutildihexilaluminio, trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, trioctilaluminio, tridecilaluminio, tridodecilaluminio, tribencilaluminio, trifenilaluminio, trinaftilaluminio, tritolilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, cloruro de dietilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio. Los compuestos cocatalizadores pueden también servir como activadores y modificadores.

Los activadores pueden ser añadidos al precursor ya sea antes y/o durante la polimerización. En un procedimiento, el precursor se activa totalmente antes de la polimerización. En otro procedimiento, el precursor está parcialmente activado antes de la polimerización, y la activación se completa en el reactor. Cuando se usa modificador, en lugar de activador, los modificadores son usualmente disueltos en un solvente orgánico, tal como isopentano. Cuando se use un soporte, el modificador típicamente se impregna dentro del soporte, a lo cual sigue la impregnación del complejo o compuesto de titanio, después de lo cual se seca el precursor del catalizador en el soporte. De

otra manera la solución del modificador se agrega por si misma directamente al reactor. Los modificadores son similares en estructura y función a los activadores, ya que son cocatalizadores. Para variaciones véase por ejemplo la patente EE.UU. 5,106,926, incorporada en este documento como referencia en sus integridad. El cocatalizador se agrega al reactor de polimerización preferiblemente puro y por separado, o como una solución en un solvente inerte, tal como isopentano, al mismo tiempo que se inicia el flujo de etileno.

En esas modalidades que usan un soporte, el precursor es soportado sobre un óxido inorgánico, tal como sílica, fosfato de aluminio, alúmina, mezclas de silica/alúmina, sílica que ha sido modificada con un compuesto de organoaluminio, tal como trietil aluminio, y sílica modificada con dietil zinc. En algunas modalidades la sílica es el soporte preferido. Un soporte típico es un sólido, un particulado, un material poroso esencialmente inerte a la polimerización. Se usa como polvo seco que tiene un promedio del tamaño de la partícula de cerca de 10µm hasta cerca de 250µ, y preferentemente cerca de 30µm hasta cerca de 100µm; un área superficial de por lo menos 200 m^2/g y preferentemente por lo menos cerca de 250 m^2/g, y un tamaño de poro de por lo menos 100x10-10 m y preferentemente por lo menos cerca de 200 x10-10 m. Generalmente la cantidad de soporte usado, es aquella que proporcionará entre cerca de 0.1 milimol a cerca de 1.0 milimol de titanio por gramo de soporte, y preferentemente cerca de 0.4 milimol a cerca de 0.9 milimol de titanio por gramo de soporte. La impregnación del anteriormente mencionado precursor del catalizador en el

soporte de sílica puede ser realizada por mezcla del precursor y la silica gel en el solvente donante de electrones, o en otro solvente, seguido de la remoción del solvente bajo presión reducida. Cuando no se desea un soporte, el precursor del catalizador puede ser usado en forma líquida.

Polimerización

La nueva composición puede ser preparada por una variedad de métodos. Por ejemplo, puede ser preparada al mezclar o combinar el interpolímero de alto peso molecular y el interpolímero de bajo peso molecular, o por la mezcla de los componentes individualmente fundidos. Alternativamente puede hacerse in situ, en uno o más reactores de polimerización, incluyendo, pero no limitado a, una configuración de reactor dual.

En una configuración preferida de reactor dual, el precursor del catalizador y el catalizador se introducen en el primer reactor y la mezcla de polimerización es transferida al segundo reactor para polimerización adicional. En cuanto concierne al sistema catalizador, solamente el cocatalizador, si se desea, se añade al segundo reactor desde una fuente externa. Opcionalmente el precursor del catalizador puede ser parcialmente activado antes de la adición al reactor (preferentemente al primer reactor), seguida de una posterior "activación en reactor" por el cocatalizador.

En la preferida configuración del reactor dual, en el primer reactor se puede preparar un copolímero de relativamente alto peso molecular (bajo índice de flujo fundido).

Alternativamente el copolímero de bajo peso molecular puede ser preparado en el primer reactor y el copolímero de alto peso molecular puede ser preparado en el segundo reactor. Para propósitos de la presente divulgación, el reactor, en el cual las condiciones son conducentes para la preparación de un polímero de alto peso molecular, se conoce como "el reactor del peso molecular alto". Alternativamente, el reactor, en el cual las condiciones son conducentes para la preparación de un polímero de bajo peso molecular se conoce como "el reactor del peso molecular bajo". Irrespectivamente de cual componente se prepara primero, la combinación del polímero y un catalizador activo se transfiere preferentemente del primer reactor al segundo reactor, vía un dispositivo de interconexión, usando nitrógeno, o un gas de reciclaje del segundo reactor, como medio de transporte.

La polimerización en cada reactor preferentemente es conducida en la fase gaseosa usando un proceso continuo de lecho fluidizado. En un reactor típico de lecho fluidizado, el lecho está usualmente hecho de la misma resina granulada que ha de ser producida en el reactor. Por eso, durante el curso de la polimerización, el lecho comprende partículas de polímero formado, partículas de polímero en crecimiento, partículas de catalizador fluidizadas por polimerización y componentes gaseosos modificadores, introducidos a una tasa de flujo o velocidad suficiente para ocasionar que las partículas se separen y actúen como un líquido. El gas fluidizante se prepara de la alimentación inicial, la alimentación de relleno, y el

gas del ciclo (reciclaje), esto es, co-monómeros, y, si se desea, modificadores y/o un portador gaseoso inerte.

Un sistema típico de lecho fluido incluye un recipiente de reacción, un lecho, una placa de distribución del gas, tubería de entrada y salida, un compresor, enfriador del gas del ciclo, y un sistema de descarga del producto. En el recipiente, encima del lecho, hay una zona de reducción de la velocidad, y, en el lecho, una zona de reacción. Ambas están encima de la placa de distribución del gas. Un reactor de lecho fluidizado típico es descrito adicionalmente en la patente de EE.UU. 4,482,687, el contenido entero de la cual se incorpora en el presente documento como referencia.

Las corrientes gaseosas de alimentación del etileno, otras alfa-olefinas gaseosas e hidrógeno, cuando se usan, son alimentadas preferentemente a la línea de reciclado del reactor, al igual que las alfa-olefinas líquidas o gaseosas y la solución del cocatalizador. Opcionalmente, el cocatalizador líquido puede ser alimentado directamente al lecho fluidizado. El precursor del catalizador parcialmente activado se inyecta preferiblemente dentro del lecho fluidizado como una suspensión (slurry) en aceite mineral. La activación se completa generalmente en el reactor por el cocatalizador. La composición del producto puede ser variada al cambiar las proporciones molares de los monómeros introducidos en el lecho fluidizado. El producto es descargado continuamente del reactor, en forma granulada o particulada, a medida que el nivel del lecho crece con la polimerización. La tasa de producción se controla al

ajustar la tasa de alimentación del catalizador y/o las presiones parciales del etileno en ambos reactores.

Un modo preferido es tomar cantidades por lote del producto del primer reactor y estos transferirlas al segundo reactor usando la presión diferencial generada por el sistema de compresión del gas de reciclaje. Es particularmente útil un sistema similar al descrito en la patente EE.UU. 4,621,952; el contenido entero de la cual es incorporado a este documento como referencia.

La presión es aproximadamente la misma en ambos reactores el primero y el segundo. Dependiendo del método especifico usado para transferir la combinación del polímero y el catalizador contenido, del primer reactor al segundo reactor, la presión del segundo reactor puede ser o mayor que, o algo menor que la del primero. Si la presión del segundo reactor es menor, esta diferencia de presión puede ser usada para facilitar la transferencia de la combinación catalizador polímero del reactor 1 al reactor 2. Si la presión del segundo reactor es mayor, la diferencia de presión a través del ciclo de compresión del gas puede ser usada como la fuerza de impulsión para mover el polímero. La presión, esto es, la presión total en cualquier reactor, puede estar en el rango de cerca de 200 hasta 500 psig (libras por pulgada cuadrada manométrica) y está preferentemente en el rango de cerca de 270 hasta cerca de 450 psig (1.38; 3.45; 1.86; 3.10 MPa respectivamente). La presión parcial del etileno en el primer reactor puede estar en el rango de cerca de 10 hasta cerca de 150 psig, y está preferentemente en el rango de cerca de 20

hasta cerca de 80 psig, y más preferentemente en el rango de cerca de 25 hasta cerca de 60 psig (68.9; 1034; 138; 552; 172; y 414; MPa, respectivamente). La presión parcial del etileno en el segundo reactor se establece de acuerdo a la cantidad de copolímero a ser producido en este reactor para alcanzar la fracción apropiada. Es de notar que el incremento de la presión parcial del etileno en el primer reactor conduce a un incremento en la presión parcial del etileno en el segundo reactor. El balance de la presión total es proporcionado por la alfa-olefina que no sea etileno y un gas inerte tal como nitrógeno. Otros hidrocarburos inertes, tales como un agente de condensación inducido, por ejemplo, isopentano o hexano, también contribuyen a la presión total en el reactor, de acuerdo a la presión de su vapor, bajo la temperatura y presión experimentadas en el reactor.

La relación molar hidrógeno: etileno puede ser ajustada para controlar los pesos moleculares promedio. Las alfa-olefinas (diferentes al etileno) pueden estar presentes en una cantidad total hasta del 15 por ciento en peso del copolímero, y, si se usan, están preferiblemente incluidas en el copolímero en una cantidad total desde cerca de 0.5 hasta cerca de 10 por ciento en peso, o más preferentemente desde cerca de 0.8 hasta cerca de 4 por ciento en peso con base en el peso del copolímero.

El tiempo de residencia de la combinación de reactantes incluyendo reactantes líquidos y gaseosos, catalizador y resinas, en cada lecho fluidizado puede estar en el rango desde cerca de 1 hasta cerca de 12 horas, y está preferentemente en

el rango desde cerca de 1.5 hasta cerca de 5 horas. Los reactores pueden operarse en el modo de condensación, si se desea. El modo de condensación está descrito en la patente EE.UU. 4,543,399, la patente EE.UU. 4,588,790 y la patente EE.UU. 5,352,749, el contenido completo de cada una es incorporado en este documento como referencia.

Mientras las mezclas de polietileno de la presente invención son preferiblemente producidas en la fase gaseosa por varios procesos a baja presión, la mezcla también puede ser producida en fase líquida, en soluciones o suspensiones (slurries), por técnicas convencionales, de nuevo a bajas presiones. Los procesos a baja presión son típicamente operados a presiones por debajo de 1000 psi, en tanto que los procesos a alta presión están operados típicamente a presiones por encima de 15,000 psi (6.89 y 103 Mpa respectivamente).

Como se comentó anteriormente, en un sistema de reactor dual, el componente de alto peso molecular o el componente de bajo peso molecular puede ser preparado en el primer reactor o en el segundo reactor. El sistema de reactor dual incluye, pero no está limitado a dos reactores de lecho fluidizado de fase gaseosa en serie, dos tanques reactores agitados en serie, dos reactores en circuito cerrado en serie, dos esferas para solución o circuitos cerrados en serie, o una combinación apropiada de dos reactores. Para la reacción de interés serán ajustadas las cantidades de co-monómero, las presiones parciales del etileno y las temperaturas apropiadas, para producir la composición deseada. Tales ajustes pueden ser hechos por aquellos experimentados en la técnica.

Condiciones De Operación Del Reactor de Alto Peso Molecular

En una modalidad apropiada para tubos, la temperatura de operación puede estar en el rango desde cerca de 70°C hasta cerca de 110°C. La relación molar de alfa-olefina a etileno en este reactor puede estar en el rango desde cerca de 0.03:1 hasta cerca de 0.105:1, y está preferentemente en el rango desde cerca de 0.04:1 hasta cerca de 0.1:1 y más preferentemente desde cerca de 0.050:1 hasta cerca de 0.095:1. La relación molar de hidrógeno (si se usa) a etileno en este reactor puede estar en el rango desde cerca de 0.01:1 hasta cerca de 0.09:1, preferentemente desde cerca de 0.02 hasta cerca de 0.05:1.

En una modalidad apropiada para películas sopladas, la temperatura de operación del reactor de alto peso molecular está generalmente en el rango de cerca de 70°C hasta cerca de 110°C. La temperatura de operación es variada preferiblemente con la densidad deseada para evitar la adhesión del producto en el reactor. La relación molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el rango desde cerca de 0.03 hasta cerca de 0.105:1, preferentemente en el rango desde cerca de 0.04:1 hasta cerca de 0.1:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el rango desde cerca de 0.01:1 hasta cerca de 0.09:1, y está preferentemente en el rango desde cerca de 0.02: hasta cerca de 0.05:1.

En una modalidad apropiada para moldeo por soplado, la temperatura del reactor de alto peso molecular está generalmente en el rango desde cerca de 70°C hasta 110°C. La

temperatura de operación es variada preferentemente con la densidad deseada para evitar la adhesión del producto en el reactor. La relación molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el rango desde cerca de 0.03:1 hasta cerca de 0.105:1, preferentemente puede estar en el rango desde cerca de 0.04:1 hasta cerca de 0.1:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el rango de cerca de 0.01:1 hasta cerca de 1:1, y está preferentemente en el rango de cerca de 0.02:1 hasta cerca de 0.05:1.

Condiciones De Operación Del Reactor de Bajo Peso Molecular

En una modalidad apropiada para tubos, películas sopladas y moldeo por soplado la temperatura de operación está generalmente en el rango desde cerca de 70°C hasta cerca de 110°C. La relación molar de alfa-olefina a etileno puede estar en el rango desde cerca de 0.01 hasta cerca de 0.065:1, y preferentemente en el rango desde cerca de 0.015:1 hasta cerca de 0.55:1. La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el rango desde cerca de 0.1:1 hasta cerca de 1:1, y está preferentemente en el rango desde cerca de 0.2:1 hasta cerca de 0.95:1.

Aditivos

Las composiciones de la invención pueden contener uno o más componentes adicionales o aditivos. Los compontes adicionales apropiados incluyen por ejemplo, otros polímeros, rellenos, o aditivos, con la estipulación que estos componentes adicionales no interfieran advérsamente con las propiedades ventajosas deseadas en las composiciones de la invención. Por

el contrario, los componentes adicionales son seleccionados en tal forma que apoyen las propiedades ventajosas de la composición de la invención y/o apoyen, o realcen, las conveniencias particulares de la composición para una deseada aplicación. "Otros polímeros", comprendidos en la composición de la invención, significan polímeros los cuales no califican como unos interpolímeros HMW o unos interpolímeros LMW, como se definieron en este documento. Ventajosamente, tales polímeros son compatibles con la composición de la invención.

Los componentes adicionales preferidos no son poliméricos. Los aditivos incluyen ayudas del proceso, neutralizadores de ácidos, estabilizadores de UV, antioxidantes, estabilizadores del proceso, desactivadores de metal, aditivos para mejorar la resistencia al cloro o a la oxidación, pigmentos o colorantes.

Se necesitan paquetes de aditivos efectivos para proteger las excelentes propiedades mecánicas durante la vida de las partes fabricadas, donde las partes están expuestas a ambientes con UV y cloro. Una mezcla de aminas con impedimento, tales como Cyasorb™ UV 3529, Chemisorb™ 944,2020,622, Hostavin™ N30, y similares, y absorbentes de UV tales como Cyasorb™ 531, Tinuvin™ 327,328,329, Cyasorb™ THT, y similares pueden ser usadas para estabilizar al polímero contra la degradación por luz UV. La composición de aditivo UV preferida es la mezcla de Cyasorb™ UV 531 y Cyasorb™ UV 3529. Para tubería de aplicación doméstica, en donde la resistencia al cloro es necesaria, se usa un sistema antioxidante sinergético que comprende dos o más fenoles con impedimento. La primera clase de fenoles con impedimento comprende los fenoles con impedimento que exhiben

excelente reacción antioxidante (oxidación por oxigeno o cloro), tal como IRGANOX™ I-1010, IRGANOX™ I-1076, y/o Hostanox™ O3. La segunda clase de fenoles con impedimento comprende los fenoles con impedimento que tienen buena resistencia a la extracción con agua, tal como IROGANOX I-1330. Adicionalmente, en instalaciones de tubería donde pueden ser usados accesorios de metal son empleados aditivos desactivadores de metal tales como IROGANOX™ I-1024 o Naugard XL1.

En una modalidad preferida el rango total para estabilizadores de UV es desde 100 hasta 8000 ppm, con un rango preferido desde 1000 ppm hasta 4000 ppm. En otra modalidad, el rango total de aditivos de resistencia a oxidación/cloro es desde 100 hasta 9000 ppm, con rango preferido desde 1000 ppm hasta 6000 ppm. El rango preferido para los desactivadores de metal es desde 300 hasta 2000 ppm.

Los estabilizadores para protección contra la degradación o el agotamiento de los aditivos durante la conversión de la forma granular a aglomerados (pellets) y en la extrusión de la resina del tubo incluyen los fosfitos. Estos actúan para prevenir la degradación de los estabilizadores tipo fenólico de manera que ellos no sean consumidos con anterioridad a que la tubería sea puesta en uso a largo plazo. Los estabilizadores incluyen TNPP, Irgafos 168, Doverphos 9228, PEPQ, y otros. Un fosfito preferido es Irgafos 168 o Doverphos 9228. Los rangos preferidos son desde los niveles de 250 hasta 2000 ppm, los niveles más preferidos son desde 750 hasta 1800 ppm.

En una modalidad, una composición de la invención contiene uno o más aditivos seleccionados de aminas con impedimento, fenoles con impedimento, desactivadores de metal, absorbentes de UV, fosfitos, neutralizadores de ácidos, ayudas de proceso y combinaciones de los mismos. En otra modalidad, uno o más aditivos se seleccionan entre Cyasorb 3529, Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox MD1024, Irgafos 168, estearato de calcio, Dynamar FX 5911 y combinaciones de los mismos. Todavía en otra modalidad, uno o más aditivos se seleccionan entre el grupo consistente de UV N30, Irganox 1330, Doverphos 9228, Irganox MD1024, HO3, estearato de calcio, Dynamar FX 5911 y combinaciones de los mismos.

Artículos Fabricados

Las composiciones de la presente invención pueden ser usadas para manufacturar un artículo conformado, o uno o más componéntes de un articulo conformado. Tales artículos pueden ser de capa única o de capas múltiples, los cuales típicamente son obtenidos por técnicas de conversión conocidas apropiadas, aplicando calor, presión o combinaciones de las mismas, para obtener el artículo deseado. Las técnicas de conversión apropiadas incluyen, por ejemplo, moldeado por soplado, moldeado por coextrusión soplado, moldeado por inyección, moldeado por soplado elongación inyección, moldeado por compresión, extrusión, extrusión inversa, calandrado y termoformado. Artículos conformados proporcionados por la invención incluyen, por ejemplo, tubos, recubrimientos para tubería (por ejemplo, recubrimientos para tubería de acero)

artículos moldeados por soplado, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por compresión, cintas y tubos de goteo, geomembranas, películas, láminas, fibras, perfiles y molduras.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención son particularmente apropiadas para aplicaciones durables, especialmente tubos, sin la necesidad de uniones cruzadas. Los tubos incluyen tubos de capa sencilla (monocapa), así como también tubos de varias capas (multicapa), incluyendo tubos compuestos de múltiples capas. Típicamente, los tubos de la invención son formados a partir de las composiciones de la invención, las cuales también contienen una apropiada combinación de aditivos, tales como, un paquete de aditivos diseñado para aplicaciones de tubería y/o uno o más rellenos.

Los tubos monocapa, de acuerdo a la presente invención, consisten de una capa hecha de una composición de acuerdo a la presente invención y aditivos apropiados usados típicamente, o apropiados para aplicaciones de tubería. Como se comentó anteriormente, tales aditivos, incluyen típicamente colorantes y materiales apropiados para proteger la masa del polímero de los efectos adversos específicos del ambiente, por ejemplo oxidación durante la extrusión o la degradación bajo condiciones de servicio. Los aditivos apropiados incluyen estabilizadores de proceso, antioxidantes, pigmentos, desactivadores de metal, aditivos para mejorar la resistencia al cloro y protectores de UV.

Los tubos compuestos multicapa preferidos incluyen tubos compuestos de metal/plástico y tubos que comprenden una o más capas (e.g. una o dos) y en donde por lo menos una capa comprende una composición de acuerdo a la presente invención. En otra modalidad el tubo multicapas comprenderá adicionalmente una capa barrera y/o una capa adhesiva. Tales tubos incluyen, por ejemplo tubos compuestos de tres capas, con la estructura general PE/"Adhesivo o Barrera"/PE o tubos de cinco capas con la estructura PE/Adhesivo/Barrera/Adhesivo/PE o Poliolefina/Adhesivo/Barrera/Adhesivo/PE. En esas estructuras PE se presenta por capa de poliolefina, la cual puede ser hecha de la misma o de diferente composiciones de polietileno, y preferentemente una composición comprendiendo PE-RT, incluyendo por lo menos una composición de polietileno multimodal, de acuerdo con la presente invención. Las poliolefinas apropiadas incluyen por ejemplo, etileno de alta densidad, polipropileno y polibutileno, homopolímero e interpolímeros. El preferido es un tubo compuesto multicapa en donde por lo menos la capa interior comprende una resina de polietileno multimodal de acuerdo con la presente invención en una forma no reticulada. Más preferido es un tubo compuesto multicapa en donde dos capas de PE comprenden una resina de polietileno multimodal de acuerdo con la presente invención. En tubos multicapas, por ejemplo, en los de estructuras de tres y cinco capas dados de ejemplo anteriormente, la capa de barrera puede ser un polímero orgánico capaz de proporcionar las propiedades de barrera deseadas, tal como un copolímero etileno-alcohol vinílico (EVOH) o un metal, por ejemplo, aluminio o acero inoxidable.

Las resinas y las composiciones proporcionadas por la presente invención son particularmente apropiadas para uso en aplicaciones en tuberías técnicas y domésticas requeridas para ser operables a temperaturas más altas, por ejemplo, encima de 40°C, y en particular en el rango desde encima de 40°C hasta cerca de 90°C.

Tales aplicaciones de tubería incluyen, por ejemplo, tubos para agua caliente, por ejemplo para propósitos sanitarios y/o de bebida y tubos de calentamiento bajo piso. Tales tubos pueden ser tubos monocapa o multicapa. Los tubos preferidos de acuerdo con la invención cumplen los requisitos de desempeño, como se definen en las normas para tubos para agua caliente, por ejemplo en la ISO 10508 (2006). La resina de polietileno multimodal de acuerdo con la presente invención habilita en los tubos la combinación de una buena flexibilidad con un excelente desempeño a alta temperatura, reflejado, por ejemplo, en una excelente Resistencia Hidrostática a Largo Plazo a más altas temperaturas (bien por encima de 20°C). La buena flexibilidad facilita la instalación de la tubería. Los tubos pueden ser producidos sin reticulado, lo que permite economías mejoradas en los procesos y en la soldadura subsecuente. Para aplicaciones de tubería plástica el desempeño en la resistencia circunferencial (anillo), como lo establece la ISO 9080 (2003) y la ISO 1167 (1996) es un requerimiento importante. El comportamiento a largo plazo o de por vida de los tubos de plástico puede ser predicho con base en las curvas y los datos de ruptura por cedencia gradual, que establecen el esfuerzo de

anillo (esfuerzo circunferencial) permisible que puede soportar un tubo sin fallar.

En otra modalidad, las composiciones de reología modificada de la invención tales como las composiciones de azida-acoplada, son particularmente útiles en la fabricación de tubos de transmisión o distribución para agua, gases y otros líquidos o suspensiones (slurries), para PE 2708 (desempeño del tubo según ASTM D-3350-05) y especialmente tubos que igualan o exceden el grado de desempeño PE 80. Las composiciones de reología modificada pueden ser usadas para incrementar la vida de servicio (útil) de la tubería. Tales tubos pueden ser formados al extruir las composiciones descritas en este documento por un método conveniente. La patente de EE.UU. 6,204,349; la patente de EE.UU. 6,191,227; la patente de EE.UU.5,908,679; la patente de EE.UU.5,683,767; la patente de EE.UU. 5,417,561 y la patente de EE.UU. 5,290,498 divulgan varios tubos y métodos de fabricar los tubos que pueden ser usados en modalidades de la invención. Como tales, las divulgaciones de todas las anteriores patentes están completamente incorporadas en este documento como referencia.

Otros artículos útiles fabricados pueden ser hechos de composiciones o de las composiciones de reología modificada divulgadas en este documento. Por ejemplo, las operaciones de moldeo pueden ser usadas para formar provechosos artículos fabricados o partes, a partir de las composiciones divulgadas en este documento, incluyendo varios procesos de moldeo por inyección (e.g. que están descritos en Modern Plastics Encyclopedia/89, MId October 1988 Issue, Volume 65, Number 11,

pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" by Michael W. Green, las divulgaciones de los cuales están incorporados en este documento como referencia), extrusión de perfiles (i.e. para tubos), calandreado, extrusión inversa, y similares. Fibras (e.g. fibras discontinuas, fibras de soplado fundido o fibras para material no tejido hilado) usando, e.g., sistemas como los divulgados en la patente de EE.UU. 4,340,563; la patente de EE.UU. 4,663,220; la patente de EE.UU. 4,668,566 o la patente de EE.UU. 4,322,027; todas las cuales son incorporadas en este documento como referencia y fibras hiladas de gel (e.g. el sistema divulgado en la patente de EE.UU. 4,413,110, incorporada aquí como referencia), ambas telas tejidas y no tejidas (e.g. telas de encaje hilado divulgadas en la patente de EE.UU. 3,485,706, incorporada a este documento como referencia) o estructuras hechas de tales fibras (incluyendo, e.g. mezclas de esas fibras con otras fibras, e.g. polietilen tereftalato, PET, o algodón) también pueden ser hechas de las nuevas composiciones divulgadas en este documento.

Un artículo de la presente invención moldeado por soplado puede ser fabricado por moldeado por soplado de la antes mencionada composición de polímero acoplado por medio del uso de una máquina convencional de moldeo por soplado, preferiblemente una máquina de extrusión para moldeo por soplado empleando condiciones convencionales. Por ejemplo, en el caso de extrusión para moldeo por soplado, la temperatura de la resina está típicamente entre cerca de 180°C y 250°C. La anteriormente mencionada composición de polímero acoplado que

tiene una temperatura propia es extruida por medio de un troquel en la forma de preforma con figura de tubo fundido. A continuación la preforma se mantiene dentro de un molde de formado. Posteriormente es soplado dentro del molde un gas, preferentemente aire, nitrógeno, o dióxido de carbono, de flúor para mejorar el desempeño de las propiedades de barrera, de manera de conformar la preforma de acuerdo al perfil del molde, produciendo un artículo hueco moldeado. Ejemplos de artículos huecos moldeados incluyen botellas, tambores y artículos de automóviles tales como un tanque de combustible, el espaldar de un asiento, un apoyacabezas, un refuerzo de rodilla, tapa de guantera, un panel de instrumentos, una lamina de parachoques, la viga del parachoques, una consola central, un múltiple de entrada, un deflector, una moldura lateral, un pilar, un adorno de puerta, una cubierta bolsa de aire (airbag), un ducto de HVAC, una cubierta de llanta de repuesto, un recipiente de fluidos, una repisa para ventana trasera, un resonador, un tablero para baúl o un descasa-brazos.

Se necesita la adecuada resistencia al combamiento de la preforma y la fortaleza del polímero fundido para producir artículos moldeados por soplado aceptables, especialmente artículos moldeados por soplado grandes tales como tambores y artículos para automóviles. Si la fortaleza del polímero fundido es muy baja el peso de la preforma puede causar una elongación de la preforma, ocasionando problemas, tales como un espesor de pared variable y peso en el artículo moldeado por soplado, soplado parcial, estrangulamiento, y similares. La fortaleza demasiado alta de un fundido puede resultar en

preformados ásperos, soplado insuficiente, tiempos de ciclo excesivos y similares

Alternativamente, una reacción de acoplamiento puede llevarse a cabo en un extrusor el cual también puede formar tubo, película, lámina, artículo moldeado por soplado y similares. En una máquina de moldeo por soplado esto es preferentemente una máquina de extrusión para moldeo por soplado. El polímero, una cantidad de sulfonil-azida para el acople y opcionalmente componentes adicionales son introducidos en el extrusor de tubo, película, lámina o molde para formar una mezcla de polímero. La mezcla es expuesta a una temperatura de proceso de fundido suficiente para resultar en el acople del polímero formando una composición de polímero acoplado fundida. La composición de polímero acoplado fundida es extruida como cilindro fundido, para tubo, película o lámina o un preformado con forma de tubo, para la formación de un artículo moldeado por soplado en manera similar a la descrita más arriba.

Los polímeros de reología modificada son especialmente útiles para película soplada por una mejor estabilidad de la burbuja, según la medida por viscosidad de poco corte. Los polímeros con reología modificada típicamente son superiores a los correspondientes materiales iniciales de los polímeros no modificados para esas aplicaciones, debido a la elevación de la viscosidad, de preferencia a por lo menos cerca de 5 por ciento a tasas de corte bajas. (<0.1 rad/s), suficientemente altas resistencias a la fusión para evitar deformación durante los procesos térmicos o alcanzar resistencia al burbujeo durante el moldeo por soplado, y viscosidades suficientemente bajas

(medida a un corte de 10rad/s por DMS) para facilitar el moldeo y la extrusión. La ventajosa tenacidad y la resistencia a la tensión de esta materia prima se mantienen o se mejoran.

Las composiciones de la invención son muy apropiadas para la formación de geomembranas, las cuales son esencialmente láminas sintéticas impermeables usadas para contener líquidos, gases y/o sólidos. Las geomembranas son usadas para conducir agua, retener agua, cubrir agua, y proteger el agua de la contaminación por materiales peligrosos. Las geomembranas también son usadas como barreras hidráulicas en procesos de purificación, y como barreras para gas. En particular, las geomembranas son usadas para contener agua para usos agrícolas, y/o para mantener los polutantes fuera del suministro de agua pura. Una geomembrana puede prepararse sellando por vía de calor u otros medios, películas o láminas formadas de composiciones de poliolefina, junto con una o más costuras sobrelapadas para crear una larga, ancha lámina con sobrelapos fusionados. Una geomembrana puede también ser formada de láminas de polímero soldadas en el lugar final de uso, tal como en una parte de una tierra de labranza. Películas y láminas pueden contener múltiples capas de composiciones de polímeros coextruidos. Las poliolefinas pueden ser coextruidas con polímeros polares, tales como poliamidas, etilen vinil alcohol y poliésteres.

Las composiciones de la invención se pueden usar también como revestimiento, por ejemplo, revestimiento de tuberías, y preferentemente para recubrimientos de tubería de acero. Una composición de la invención puede ser usada para cubrir tubos

de acero en aplicaciones para aceite y gas, y así minimizar el potencial de corrosión de los tubos de acero bajo tierra. Una composición de la invención puede ser extruida tubularmente sobre un tubo de acero, o extruida como una lámina plana y después la lámina es envuelta helicoidalmente alrededor del tubo de acero.

DEFINICIONES

Cualquier rango numérico mencionado en este documento incluye todos los valores, desde el valor más bajo hasta el valor más alto, en incrementos de una unidad, con la condición que haya una separación de por lo menos dos unidades entre el valor más bajo y el valor más alto. Como un ejemplo si se declara que una propiedad de una composición, física, u otra, tal como por ejemplo, peso molecular, índice de fusión, es desde 100 hasta 1000, es entendido que todos los valores individuales tales como 100, 101, 101, etc., y los subrangos tales como 100 hasta 144, 155 hasta 170, 197 hasta 200, etc., están expresamente enumerados en esta especificación. Para rangos que contienen valores que son inferiores a uno, o que contienen números fraccionarios superiores a uno (e.g. 1.1; 1.5; etc.), se considera que una unidad es 0.0001; 0.001; 0.01 o 0.1 según sea apropiado. Para rangos que contienen números dígitos sencillos menores que diez (e.g. 1 a 5) se considera típicamente una unidad, que es 0.1. Estos son solamente ejemplos de lo que específicamente entendido, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el menor valor y el más alto valor enumerados, han de ser considerados

como expresamente declarados en esta solicitud. Los rangos numéricos han sido citados, como se ha mencionado en este documento, en referencia a la densidad, índice de fusión, porcentaje en peso de un componente y otras propiedades.

El término "polímero" se usa aquí para indicar, por ejemplo, a un homopolímero, un copolímero o a un terpolímero. El término "polímero" según se emplea en este documento incluye también interpolímeros, tales como aquellos preparados por copolimerización del etileno con alfa olefinas C3-C10 o del polipropileno con alfa olefinas C4-C10.

El término "interpolímero", como se emplea en este documento, se refiere a polímeros preparados por polimerización de por lo menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros, empleado usualmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "interpolímero con base en etileno", según se emplea en este documento, se refiere a un interpolímero que contiene al menos una mayoría de etileno polimerizado en porcentaje en moles (con base en la cantidad total (moles) de monómeros polimerizables), y uno o más co-monómeros adicionales.

El término "interpolímero de etileno/α-olefina", según se emplea en este documento, se refiere a un interpolímero con base en etileno que contiene al menos una mayoría de etileno polimerizado en porcentaje en moles (con base en la cantidad total (moles) de monómeros polimerizables), una α-olefina, y opcionalmente, uno o más co-monómeros adicionales.

El término "pico único", en referencia a un perfil ATREF, se refiere a un pico que no muestra dos o más máximos diferentes. Tal pico puede tener una cola anterior.

El término "unimodal", según se emplea en este documento, en referencia al MWD total de los ejemplos comparativos o en referencia al MWD de un polímero componente de la composición de la invención, significa en la curva de una Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), el MWD no muestra sustancialmente polímeros de componente múltiple, esto es, en la curva de GPC no existen protuberancias, hombros o colas o no son discernibles sustancialmente. En otras palabras, el DOS (Grado de Separación) es cero, o sustancialmente cercano a cero.

El término "bimodal", según se emplea en este documento, significa que en una curva de GPC, el MWD muestra dos polímeros componentes, en donde un polímero componente puede existir hasta como una protuberancia, hombro o cola, en relación con el MWD del otro polímero componente.

El término "multimodal", según se emplea en este documento, significa que en una curva de GPC, el MWD muestra más de dos polímeros componentes, en donde un polímero componente puede existir hasta como una protuberancia, hombro o cola, en relación con el MWD del otro polímero componente.

El término "distinto", según se usa en referencia con el MWD del componente LMW y el componente HMW, significa que no hay superposición sustancial de las dos distribuciones correspondientes de peso molecular en la curva resultante para GPC. Esto es, cada distribución de peso molecular es suficientemente precisa, y sus pesos moleculares promedio son suficientemente diferentes para que el MWD de ambos componentes muestre sustancialmente una línea base en el lado de su HMW así como también el lado de su LMW. En otras palabras, el DOS es por lo menos 1, preferiblemente por lo menos 2, 4, 5, 7, 9, o 10.

El término "precursor del catalizador" según se usa en este documento, significa una mezcla que contiene compuestos de titanio y magnesio y una base de Lewis dadora de electrones.

El término "sustituido inertemente" se refiere a sustitución con átomos o grupos que no tienen interferencia indeseable con la(s) reacción(es) deseada(s)

o las propiedades deseadas de los polímeros acoplados resultantes.

El término LTD empleado en este documento se refiere a la distribución del espesor de la lámina, Lc, de un polímero.

El término "pico sustancialmente único" es empleado en este documento, con referencia a curvas de LTD, para significar que un pico no muestra sustancialmente dos o más picos. Pero un "pico sustancialmente único" puede no seguir una distribución Gausiana, puede ser más ancho de lo que podría indicar una distribución Gausiana, o tener un pico más plano que en una distribución Gausiana. Algunos picos sustancialmente singulares pueden tener una cola en cualquier lado del pico. En algunas modalidades, puede ser posible resolver matemáticamente un "pico sustancialmente único" de una curva LTD en uno o más componentes por varios métodos. En algunas modalidades, un "pico sustancialmente único" de una curva LTD sigue la ecuación:

$$\frac{P_H - P_L}{P_i} \times 100\% \leq 10\% \quad (1)$$

Donde P_i es un punto en la curva LTD que tiene un valor para la fracción porcentual en peso entre el valor más alto de fracción en peso, P_H, del trazo LTD y el punto inferior, P_L, teniendo un valor L_c entre el valor L_c de P_i y el valor L_c de P_H.

En algunos casos, esta diferencia en porcentaje es menor que cerca del 8%, o menor que cerca del 7%. En algunas modalidades un pico sustancialmente único tiene una diferencia de cerca del 5% o menos, o cerca del 2.5% o menos. Naturalmente, en algunas modalidades no hay punto P_L entre P_i y P_H así que la diferencia en porcentaje es cero.

Según se emplea en esto, el término "modificación de la reología" significa cambio en la viscosidad de fusión de un polímero según se determine por mediciones del escurrimiento y Espectroscopía Mecánica Dinámica (DMS).

El término "procesamiento de fusión" se usa para significar cualquier proceso en el cual el polímero se ablanda o se funde, tal como extrusión, aglomerado (peletizado), soplado de película y moldeo, termoformado, composición con el polímero fundido y similares.

El término "extrusor" se usa en su significado más amplio para incluir tales mecanismos, como un mecanismo para extruir aglomerados (pelets), o peletizador.

El término "mezcla" o "mezcla de polímero", según se emplea en esto, significa una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser miscible o no serlo. Tal mezcla puede ser de fase separada o puede no serlo. Tal mezcla puede tener una o más configuraciones de dominio, o puede no tenerlas, según se determine por microscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica.

MÉTODOS DE PRUEBA

Densidad

La densidad de la resina se midió por el método del desplazamiento de Arquímedes, ASTM D 792-03, Método B, en isopropanol. Los especímenes se midieron dentro de la hora siguiente al moldeo, después de acondicionarlos en baño de isopropanol a 23°C durante 8 minutos para lograr el equilibrio térmico antes de la medición. Los especímenes fueron moldeados por compresión de acuerdo con ASTM D-4703-00 Anexo A, con un periodo inicial de calentamiento de 5 min a cerca de 190°C (± 2°C) y una tasa de enfriamiento de 15°C/min por el procedimiento C. El espécimen se enfrió a 45°C en la prensa, con enfriamiento continuo hasta el punto "frio al tacto".

Propiedades de Flexión y de Módulo Secante

La rigidez de la resina se caracterizó por medición del Módulo de Flexión con deformación al 5% y el Módulo Secante con deformaciones al 1% y al 2%, y una velocidad para la prueba de 0.5 pulgada/min (13 mm/min) por ASTM D 790-03 Método B. Los especímenes se moldearon por compresión de acuerdo con ASTM D-4703-00 Anexo 1, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a cerca de 190°C (±2°C) y una tasa de enfriamiento de 15°C/min según el procedimiento C. El espécimen se enfrió a 45°C en la prensa con enfriamiento continuo hasta "frío al tacto".

Propiedades de Esfuerzo

La resistencia a la tensión en la cedencia, la elongación en la cedencia, la resistencia a la tensión en la rotura y la elongación en la rotura se midieron de acuerdo con ASTM D-638-

03 con una velocidad de prueba de 2 pulgadas por minuto. Todas las mediciones se efectuaron a 23°C en especímenes rígidos tipo IV, que fueron moldeados por compresión por ASTM D 4703-00, Anexo A-1, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a cerca de 190°C (± 2°C) y una tasa de enfriamiento de 15°C/min por el procedimiento C. El espécimen se enfrió a 45°C en la prensa con enfriamiento continuado hasta el punto "frio al tacto".

Prueba de Impacto en Superficie de Banco para la Resistencia a la Propagación Rápida de Grietas (RCP)

La propagación rápida de grietas se midió de acuerdo con ASTM F-2231-02a empleando un espécimen moldeado por compresión según ASTM F-1473-01, con la excepción de que el espesor fue de 2 mm y la profundidad de la muesca fue de 1.5 mm. La temperatura en la máquina de prueba fue de 23°C.

Propagación Rápida de Grieta: Tubería SDR 11 de ocho pulgadas, calibrada de acuerdo con ASTM D-2513-07, se ensayó de acuerdo con ISO 13477-1997 para temperatura crítica, Tc.

PENT (Prueba Pensilvania en Muescas) para Resistencia al Crecimiento Lento de Grietas

La Prueba Pensilvania en Muescas (PENT), un prueba para crecimiento lento de grietas, se ejecutó siguiendo el procedimiento descrito para ello en ASTM F-1473-01, a 80°C y 2.4 MPa, a menos que se especifique de otra manera. En el método PENT, un espécimen de prueba con muesca en un solo lado se expone a una carga constante en una estufa a temperatura

bien controlada. El tiempo en que aparece la falla se puede medir con un reloj, y la frecuencia de las fallas se puede medir con un microscopio o un medidor de disco. La profundidad de la muesca es, generalmente, un 35% del espesor de la muestra. El ancho de la muesca puede variar entre cerca de 15 y cerca de 25 mm, y las indentaciones laterales pueden variar entre cerca de 0.5 y cerca de 1.0 mm, dependiendo del ancho del espécimen.

En la prueba PENT, se hace una muesca en la muestra presionando con una cuchilla nueva de afeitar en el espécimen a una velocidad de menos de 0.25 mm/min. Las velocidades de menos de 0.25 mm/min evitan el daño en la punta de la muesca y aún dan un tiempo de formación de la muesca razonablemente corto. A velocidades para formación de muescas mayores de cerca de 525 µm/min, el tiempo de aparición de la falla se aumenta significativamente. La velocidad a la que se hacen las muescas no tiene particular importancia para las indentaciones laterales. El equipo debe asegurar que las muescas y las indentaciones laterales son coplanares.

Durante el prueba, debe tenerse cuidado de que las pinzas del espécimen estén dispuestas adecuadamente. Con este fin, las pinzas deben estar alineadas y centradas con respecto al eje longitudinal del espécimen. Durante el agarre, la muesca no deberá activarse por doblamiento o torsión del espécimen. Puede emplearse una guía de alineamiento para ayudar al agarre adecuado del espécimen, para alinear las pinzas, y para evitar doblamiento o torsión del espécimen. Adicionalmente, las pinzas deben tener caras aserradas para evitar deslizamiento, y los

extremos de las pinzas deben estar por lo menos a 10 mm de la muesca.

El aparato para la prueba puede ser un dispositivo de carga directa o un dispositivo de carga por medio de palanca. Se ha encontrado muy conveniente una palanca de relación 5:1. Las pinzas pueden estar unidas a la máquina cargadora mediante lengüetas, que tienen una acción universal tal que lo aplicado a la carga es puro esfuerzo. El esfuerzo aplicado se basa en el área de la sección transversal sin muescas. El valor del esfuerzo aplicado depende de la temperatura de la prueba. El valor recomendado es aquél que produce fractura frágil tan rápido como sea posible. Los esfuerzos más altos producen fracturas dúctiles y los esfuerzos menores prolongan el tiempo de la prueba. Las fallas que muestran solamente el modo de falla dúctil no son apropiadas. En muestras de polietileno, para el esfuerzo máximo para fractura frágil, el esfuerzo aplicado debería tener valores de 5.6, 4.6, 4.2, y 2.4 MPa a temperaturas de 23, 42, 50 y 80°C, respectivamente. En general, el esfuerzo para la falla frágil por crecimiento lento de la grieta debería ser menos de la mitad del punto de cedencia a esa temperatura particular de prueba. La temperatura debería ser controlada dentro de ± 0.5°C. No se recomienda que el polietileno se ensaye a más de 80°C porque pueden ocurrir cambios morfológicos significativos durante la prueba. Generalmente, dependiendo de la temperatura de la prueba, un cambio de 1°C en la temperatura de la prueba cambiará el tiempo para la falla por cerca del 10 al 15%.

Resistencia a la fractura por esfuerzo ambiental (ESCR)

La resistencia de la resina a la fractura por esfuerzo ambiental (ESCR) se midió por ASTM-D 1693-01, Método B, con 10 o con 100% de Igepal Co-630, o por el Método C, con 100% de Igepal. Los especímenes se moldearon de acuerdo con ASTM D 4703-00, Anexo A, con un periodo inicial de calentamiento de 5 min a cerca de 190°C y una tasa de enfriamiento de 15°C por minuto para el procedimiento C. El espécimen se enfrió a 45°C en la prensa con enfriamiento continuado hasta el punto "frio al tacto".

En este prueba, la susceptibilidad de una resina a la falla mecánica por fractura se mide bajo condiciones constantes de esfuerzo, y en presencia de un agente para acelerar la fractura tal como jabones, agentes humectantes, y similares. Las mediciones se efectuaron en especímenes con muescas, en una solución acuosa de 10 o 100% en volumen de Igepal Co-630 (vendedor Rhone Poulec, NJ), mantenida a 50°C, o con 100% en volumen de Igepal Co-630 a 100°C. Se evaluaron diez especímenes por medición. El valor ESCR para la resina se informa como F50, el tiempo para el 50% de las fallas calculado a partir de la gráfica de probabilidad. Donde no ocurrieron fallas, se registró un valor F0 mayor que un cierto número de horas.

Resistencia al impacto

La resistencia al impacto Izod (ft.lb/in) se determina para placas con muesca moldeadas por compresión a 23°C y -40°C de acuerdo con ASTM D 256-03, Método A, empleando un dispositivo

para Impacto Manual Izod de Tinius Olsen, con un péndulo de capacidad de 200 pulgadas-libra.

La medición del impacto por tensión (ft lb/in2) se lleva a cabo por ASTM D 1822-99, con placas moldeadas por compresión tipo SA, cortas con agujeros y lengüetas de 3/8 de pulgada (9.5 mm) de anchura, empleando un equipo de Testing Machines Inc. Para Impacto por Tensión Modelo 43-02, con un péndulo de capacidad de 2 pies libra (0.276 m kg).

Las placas moldeadas por compresión tanto para Izod como para Tensión se preparan según ASTM D 4703-00, Anexo A, con un periodo inicial de calentamiento de 5 min a cerca de 190°C y una tasa de enfriamiento de 15°C por minuto para el procedimiento C. El espécimen se enfría a 45°C en la prensa continuando el enfriamiento hasta el punto "frio al tacto".

La prueba de impacto por dardo se hace de acuerdo con ASTMD 1709-04, Método A, por la técnica de escalinata con el dardo inclinado alrededor de la circunferencia de la muestra de película, empleando especímenes de película con 0.5 mil (13 µm) y 1.0 mil (25 µm) de espesor. Los especímenes se toman en una línea de película por soplado, después de por lo menos 3 min, con un borde limpio de troquel para evitar raspaduras. Para evitar los efectos del envejecimiento, el impacto por dardo se mide dentro de la hora siguiente a la toma de las muestras.

El punto de ablandamiento Vicat, (°C) se midió de acuerdo con ASTM D-1525-98 en uso.

Las mediciones para OIT (Tiempo de Inducción de la Oxidación) para los recubrimientos para tubería de acero se hicieron de acuerdo con ASTM D-3895-07 en uso.

La dureza se midió de acuerdo con ASTM D-2240-05 en uso.

El Impacto Charpy se midió de acuerdo con ISO 179 (Versión del 2000).

Condiciones de Extrusión del Tubo para las Muestras de las Pruebas de Estallido de Tubería.

El tubo fue extruido en una línea de extrusión Davis Standard de 2.5 pulgadas (63.5 mm) 24/1 L/D equipada con un molde para tubo para la producción de tubería de una pulgada nominal (25.4 mm) IPS (tamaño de tubo de hierro) SDR9-15. La resina, fue pre-compuesta de color amarillo en un paso de mezclado, o fue premezclada con una mezcla madre como una mezcla de "sal y pimienta", que consta de el mismo polímero base de esta invención, pigmento de TiO_2 y pigmento amarillo de cromato de plomo en un sistema de alimentación/mezcla McQuire, y fue transportada con aire a un alimentador gravimétrico.

La formulación de la mezcla madre amarilla contiene 12.5 por ciento en peso de un pigmento amarillo (por ejemplo, Krolor® KY-787D (Dominion Color Corp.)), 12.5 por ciento en peso de dióxido de titanio (por ejemplo, TI-PURE®R960-07(DuPont) o Millenium TIONA® RCL-6(Millenium Inorganic Chemicals, Inc.)), 0.15 por ciento en peso de Irganox 168 y una resina portadora. En algunos casos, como en la tubería para gas, la resina portadora es la misma resina de la invención, como se describe en esto.

La tubería también podría extruirse en forma natural o con una mezcla madre de negro de humo. Las mezclas madre de negro de humo apropiadas incluyen, pero no están limitadas a, negro de humo dispersado en uno o más polímeros de polietileno de alta densidad o polímeros lineales de baja densidad, y negro de humo dispersado en uno o más componentes de las composiciones de la invención.

El perfil de temperatura del extrusor de tubería y las condiciones del proceso se dan en el ejemplo a continuación. Se empleó un método de clasificación al vacío para clasificar dimensionalmente el tubo. Se empleó un tanque de enfriamiento adicional para solidificar completamente el tubo. La temperatura del agua de enfriamiento fue de aproximadamente 10°C. Se usó un extractor de velocidad variable, que se movió bajo condiciones de velocidad constante para el tamaño de tubo en prueba. El tubo que salía se cortó en longitudes de 18 pulgadas (457.2 mm) para la prueba hidrostática de estallido.

Las condiciones típicas de extrusión del tubo son como sigue:

Temperatura del Barril:	370-400°F
Temperatura del troquel:	410°F
Temperatura de fusión:	405°F
Velocidad del tornillo:	70 rpm
Carga Amp:	55%
Presión del Cabezal:	2000-2100 psi
Tasa:	125-140 lbs/h

Prueba para Estallido de Tubería

El desempeño en estallido de la tubería se midió de acuerdo con ASTM D 1598-02, ASTM D 1599-99, ASTM D 2837-04, ISO 1167(1996) y/o ISO 9080 (2003), como se anotó en las tablas experimentales. Las temperaturas y los tiempos se especifican en las tablas de la sección experimental.

Tasa de flujo del fundido por Plastómetro de Extrusión

Las mediciones de las tasas de flujo del fundido se efectuaron de acuerdo con ASTM D 1238-04, Condición 190°C/2.16 kg y Condición 190°C/21.6 kg, que se conocen como I2 e I21, respectivamente. La tasa de flujo del fundido es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Así, entre más alto el peso molecular, menor la tasa de flujo del fundido, aunque la relación no es lineal. La relación de Flujo del Fundido (MFR) es la relación de la tasa de flujo del fundido (I21) a la tasa de flujo del fundido (I2), a menos que se especifique de otra manera.

Cuando los polímeros se prueban con la ayuda de procesamiento con fluoroelastómero, el indicador para el índice de fusión debe limpiarse cuidadosamente después de cada uso.

Finos de Polímero

La cantidad de finos de polímero en una muestra dada se determinó empleando el siguiente método: Se colocaron 500 g de polímero en un conjunto de tamices estándar que constaba de los siguientes tamaños de malla Us: 10, 18, 35, 60, 120, 200 (2000µm, 1000µm, 500 µm, 250 µm, 125 µm, 75 µm) y una base. Se usó un agitador Rotap o Gradex para separar las partículas. Los materiales que pasan a través de la malla 120 y permanecen en

la base se clasifican como finos. Para calcular el tamaño promedio de partícula (APS) se usó la media geométrica.

Densidad A Granel

La densidad a granel del polímero se determino empleando ASTM D 1895-96 (re-aprobado en 2003).

Evaluación de la Apariencia de la Película (FAR)

Un valor FAR se obtiene por comparación de una película extruida con un conjunto de películas estándar de referencia, y a 1.5 mil (38 µm) de espesor tanto para el tubo como para las resinas de moldeo por soplado. La resina en película se fabrica a 1 mil de espesor (25 µm) y se compara con las películas estándar de 1.5 mil (38 µm). Los estándares están disponibles en Dow Chemical Company (Test Method PEG#510FAR). Para todas las resinas, excepto las resinas en película, se usa el siguiente método. La resina se extruye en resina aglomerada (pellets) que incluye el(los) estabilizador(es). Para hacer los especímenes de película se usó un Extrusor Modelo CE-150-20, 38 mm (1.2 pulgadas) 20:1 L/D, MPM Custom Equipment, calentado eléctricamente y enfriado con aire con 7 zonas de calentamiento (3 en barril, 1 salida, 3 moldes).

Una descripción más detallada del extrusor es como sigue:

Fabricante del Extrusor: MPM Polymer Systems, Inc.

Tipo: Low Boy [610 mm (24 pulgadas) Línea de Centro]

Calentamiento: Eléctrico 425°C, con controles

Enfriamiento: Solamente en la tolva (agua)

Velocidad: Variable

Fabricante del tornillo: MPM Polymers, Inc.

Tipo: Tornillo estándar para polietileno de baja densidad 20:1, horadado en la mitad de la sección de transición.

Diámetro: 38 mm (1.5 pulgadas)

L a D: 20/1

Fabricante del Troquel: MPM Polymer Systems, Inc.

Diámetro: 100 mm (4 pulgadas)

Holgura: 30 mil (0.762 mm)

Tipo: Alimentación Lateral Profunda

Fabricante del Ventilador: Buffalo Forge

Control de Flujo de Aire con amortiguador en succión

Control de Flujo de Aire con válvula en descarga

Motor: 1.5 hp (1120 W), 2 velocidades

Cámara ecualizadora de aire entre el ventilador y el aire.

Fabricante del Anillo de Aire: MPM Polymer Systems, Inc.

Esquema 708

Diámetro: 172 mm (6.75 pulgadas) D. I.

Tipo: Labio ajustable

Altura de la Torre: 914 mm (36 pulgadas)

Longitud del Marco que colapsa: 343 mm (13.5 pulgadas)

Las condiciones de extrusión para la prueba FAR fueron como sigue:

Tornillo en Neutro

Agua de la Tolva a Flujo Pleno

Temperaturas (°C)

Zona 1	210
Zona 2	210
Zona 3	210
Compuerta	225
Adaptador	225
Troquel Zona 1	225
Troquel Zona 2	225

Paquete de tamices, acero inoxidable, malla 40/40

Capacidad:

Velocidad del tornillo	65 rpm
Relación de Soplado	2/1
Anchura en la dirección plana	12 in (304.8 mm)
Altura de la Línea Helada	103 in (254 mm)
Altura de la Torre	36 in (914,4 mm)

Prueba de clasificación de la película:

Velocidad del rodillo de laminación: 254pies/min (1,29 m/s)

Calibre de la película: 1.5 mil (0,038 mm)

Rango para el calibre de la película: 1.3-1.7 mil (33-43.2 µm)

La velocidad del tornillo puede ajustarse para tener tasas adecuadas de producción. La línea helada se mide a partir del nivel inferior del anillo de aire. La velocidad del rodillo de laminación se varía hasta obtener un espesor de película de 38 µm, (1.5 mil). El espesor de la película se mide empleando un

calibrador Federal con indicador de dial de acuerdo con ASTM D 374.

Después de que el extrusor alcanza el equilibrio térmico, y se está produciendo una película uniforme, se toma una muestra de la película de 3 m. Las clasificaciones se basan en la peor sección observada en cada muestra. Esta clasificación se basa en el nivel de los geles observados en la película, un término general para una imperfección discreta en una película de polietileno. Los geles pueden formarse a partir de material de alto peso molecular, ya sea transparente o descolorido, con hilachas u otra contaminación foránea, o contaminación cruzada con la resina. Los geles son el defecto mayormente encontrado en las películas, y cuentan en gran medida para la clasificación de la película. Otros defectos se notan, pero normalmente no se incluyen en el valor para apariencia de la película. Si es necesario, se hace referencia a un conjunto de patrones de película de alta densidad durante esta evaluación. Los valores se dan en incrementos de 10 unidades con rango entre +50(mejor) hasta -50(peor).

Distribución del Espesor de lámina (LTD)

Una curva LTD se refiere a la gráfica del porcentaje en peso como una función del espesor de lámina (Lc). Información adicional puede encontrarse en la Patente U.S. 4,981,760 y la Publicación U.S. 2004/0034169 A1, que se incorporan a este, como referencia, en su totalidad.

Los datos de LTD se obtienen y se analizan de la siguiente manera. Las muestras se cortan directamente de los productos de

polietileno fabricados. Las muestras para DSC se toman de la pared de los tubos, películas o placas empleadas para las mediciones de PENT. Las muestras pueden tomarse también de los aglomerados (pellets) para tener una visión sobre el efecto de las condiciones de aglomeración (peletizado) sobre LTD. Si el proceso de producción no muestra un perfil uniforme de enfriamiento/solidificación, las muestras se toman de diferentes partes del producto para reflejar esas diferencias. Esto puede tener importancia en tubos extruidos, si el tubo se enfrió desde el exterior hacia el interior con agua fría de manera tal que la tasa de enfriamiento decreció del exterior al interior de la pared del tubo. Para reflejar estas diferencias, se toman por lo menos tres muestras, de la capa externa, la media y la interior de la pared del tubo. Se analizan cerca de 10 mg de muestra por DSC usando una tasa de calentamiento de 10°C/min. Para comparar mejor las diferencias causadas por las variables moleculares, la historia de la solidificación de la muestra se estandariza como sigue: el espécimen se recristaliza fundiéndolo en el porta muestras del DSC a 190°C, y enfriando luego a 30°C a la tasa de 20°C/min para eliminar artefactos que de otra manera podrían ser observados debido a proceso previos de fabricación.

Se usa un procedimiento de tres pasos. Primero, se determina el LTD en productos tales como tubos o película por escaneo de la muestra desde 30°C hasta 190°C, a la tasa de calentamiento de 10°C/min. La característica del LTD resultante se asocia tanto con las variables del material como con la condición del proceso. La muestra se mantiene a 190°C durante un minuto para

relajar completamente las cadenas moleculares. Segundo, la muestra se enfría a la tasa de enfriamiento de 20°C/min, de 190°C a 30°C, para permitir la recristalización de la muestra bajo condiciones controladas. La temperatura se mantiene a 30°C durante un minuto. Tercero, la muestra se calienta a una tasa de 10°C/min para determinar el LTD de la muestra recristalizada. Este LTD se usa para investigar el efecto de las variables del material por eliminación de los factores de fabricación. Primero, se integra el pico de fusión por DSC. Se registran la temperatura de fusión y la correspondiente área parcial integrada del pico de fusión. Entonces se emplea la temperatura de fusión para calcular el espesor de lámina, l, del cristal de polietileno de acuerdo con la bien conocida ecuación de Thomson-Gibbs, del punto de fusión, T_m.

$$T_m = T_m^{\circ}\left(1 - \frac{2\sigma_e}{\ell \bullet \Delta h_m}\right) \qquad (1),$$

En donde T°_m es el punto de fusión en equilibrio de un cristal infinito, σ_e es la energía libre superficial del plano basal y Δh_m es la entalpía de fusión por unidad de volumen. En Die Makromoleculare Chemie, 1968, 113, 1-22, Illers y Hendus determinaron experimentalmente las constantes de la ecuación (1). El espesor de Lámina, Lc (mm), puede entonces calcularse a partir del punto de fusión Tm (K).

$$L_c = \frac{0.62 - 414.2}{414.2 - T_m} \qquad (2)$$

Para una temperatura de fusión dada a partir del pico de fusión por DSC, se obtiene el espesor de lámina con la ecuación (2). Las distribuciones de espesor laminar también se han discutido en Polymer vol. 38, Número 23 (1997) por Zhou, Hongi, y Wilkes, cuya publicación se incorpora en este documento como referencia. El área parcial integrada del pico de fusión se usa para calcular el porcentaje en peso diferenciado del cristal para un espesor dado de lámina. Se asume que el área parcial, ΔH_i, de un pico de fusión por DSC es proporcional al porcentaje en peso del cristal de la lámina dentro de ésta área parcial. El porcentaje en peso diferenciado, p%, de la lámina en el espesor $L_{c,i}$ se determina, por lo tanto, con la ecuación (3).

$$wt\%(L_{c,i}) = \frac{d(\Delta H_i)/\Delta H_{total}}{d(L_c)} \qquad (3)$$

La gráfica del porcentaje en peso a partir del área parcial integrada como una función del espesor de lámina da la curva LTD. Adicionalmente, el calor total de fusión del pico de fusión puede emplearse para determinar la cristalización. El proceso detallado del análisis de datos se discute a continuación. El análisis de la curva LTD obtenida por el procedimiento descrito antes puede ser análogo al análisis de (MWD) o el índice de polidispersión (PDI) con base en el peso (Mw) y el número (Mn), el peso molecular promedio, el promedio del espesor, Lt el promedio de número, Ln, y el espesor de lámina se definen entonces por las ecuaciones (4) y (5).

$$L_t = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i}^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} \, {\Delta H_i}/{\Delta H} \qquad (4)$$

$$L_c = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} {(\frac{\Delta H_i}{\Delta H})}/{L_{c,i}}} \qquad (5)$$

Similar al índice de polidispersión (PDI=MWD=Mw/Mn) que da información respecto a la distribución de peso molecular, el índice de dispersión laminar, LDI, es en consecuencia dado por la ecuación (6)

$$LDI = \frac{L_t}{L_n} \qquad (6)$$

Así, el LDI es una característica cuantitativa de la anchura de la curva LTD.

Calorimetría Diferencial por Barrido (DSC)

Las mediciones térmicas, Tm y Tc, se generan vía un DSC Modelo Q1000 de TA Instruments, equipado con un accesorio para enfriamiento RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un auto muestreador. Se pasa a través de él un flujo de purga de gas Nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se somete a presión, para convertirla en lámina delgada, empleando un prensa a 175°C y 1500 psi (10.3MPa)de presión máxima durante cerca de 15 segundos, luego se enfría con aire hasta temperatura ambiente a presión atmosférica. Luego se cortan entre 3 y 10 mg del material en un disco de 6 mm de diámetro usando una perforadora para papel, se pesan con aproximación de 0,001 mg, se colocan

en un recipiente liviano de aluminio (de aprox. 50 mg) que luego se pliega para cerrar.

El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene en isoterma durante tres minutos, para eliminar cualquier historia térmica anterior. Luego la muestra se enfría a -40°C, a una tasa de enfriamiento de 10°C/min, y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta entonces a 150°C, a una tasa de calentamiento de 10°C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y el segundo calentamiento.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Se usó el siguiente procedimiento para determinar la arquitectura molecular de varias composiciones de polímeros. El sistema de cromatografía consistió en un cromatógrafo de permeación en gel a alta temperatura, 150°C, de Waters (Milford, MA), equipado con un detector de barrido de luz laser de dos ángulos, Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA). Para propósitos de cálculos se empleó el ángulo de 15° del detector de barrido con luz.

La recolección de datos se ejecutó empleando un programa Viscotek TriSEC versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema estaba equipado con un dispositivo degasificador con solvente en línea de Polymer Laboratories.

El compartimiento del carrusel se operó a 140°C, y el compartimiento de columnas se operó a 150°C. Las columnas empleadas fueron: cuatro columnas Shodex HT 806M de 300 mm y 13

µm y una columna Shodex HT803M de 150 mm y 12 µm. El solvente empleado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0.1 gramos de polímero en 50 mililitros de solvente. El solvente cromatográfico y el solvente para preparación de la muestra contenían 200 µg/g de butil-hidroxitolueno (BHT). Las dos fuentes de solvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras de polietileno fueron agitadas despacio a 160°C durante 4 horas. El volumen usado para la inyección fue de 200 microlitros (µl) y la tasa de flujo fue de 0.67 mililitos/min.

La calibración del conjunto de columnas para GPC se efectuó con 21 estándares de poliestireno con distribución precisa de peso molecular, con pesos moleculares en el rango de 580 a 8,400,000 g/mol que se distribuyeron en seis mezclas "coctel" con por lo menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los estándares se compraron en Polymer Laboratories (Shrospshire, UK). Los estándares de poliestireno se prepararon a 0.025 gramos en 25 mililitros de solvente para pesos moleculares iguales a, o mayores que, 1,000,000 g/mol, y 0.05 gramos en 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que, 1,000,000 g/mol. Primero se corrieron las mezclas precisas de los estándares, y en orden decreciente desde el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de poliestireno estándar se convirtieron en pesos moleculares de polietileno empleando la ecuación 8 (según se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621(1968)):

$$Mpolietileno = A \times (Mpoliestireno)^{B} \quad (8)$$

En donde M es el peso molecular, A tiene el valor 0.41 y B es igual a 1.0.

La Aproximación Sistemática para la determinación de desviaciones multi-detector se hizo de manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chpt 12 (1992) and Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13 (1992), optimizando los resultados registrados con detector dual desde el poliestireno 1683 amplio de Dow hasta los resultados de la calibración de la columna con estándares precisos a partir de la curva de calibración con los estándares usando un programa interno.

Los datos de peso molecular para la determinación por desviación se obtuvieron de manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 109(1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración total inyectada que se empleó para la determinación del peso molecular se obtuvo a partir del área del índice de refracción de la muestra y la calibración del detector para índice de refracción a partir de un homopolímero lineal de polietileno con peso molecular de 115,000 g/mol, que fue medido con referencia al homopolímero de polietileno NIST estándar 1475. Las concentraciones cromatográficas se asumieron lo suficientemente bajas para eliminar el direccionamiento de

los efectos del segundo coeficiente virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Los cálculos del peso molecular se efectuaron empleando un programa interno. El cálculo del peso molecular promedio en número, el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio z, se hicieron de acuerdo con las siguientes ecuaciones asumiendo que la señal del refractómetro es directamente proporcional a las fracción de peso. La señal del refractómetro a la que se le sustrae la línea base puede ser sustituida directamente por la fracción en peso en las ecuaciones que siguen. Notar que el peso molecular puede ser a partir de la curva de calibración convencional o del peso molecular absoluto a partir de la relación del refractómetro con el barrido de luz. En un estimado mejorado del peso molecular promedio-z, la señal de barrido de luz a la cual se le ha restado la línea base puede sustituirse por el producto del peso molecular promedio peso y la fracción de peso en la ecuación (9) a continuación:

$$\text{a)}\quad \overline{Mn} = \frac{\sum^{i} Wf_i}{\sum^{i} \left(Wf_i / M_i \right)} \qquad \text{b)}\quad \overline{Mw} = \frac{\sum^{i} (Wf_i * M_i)}{\sum^{i} Wf_i} \qquad \text{c)}\quad \overline{Mz} = \frac{\sum^{i} \left(Wf_i * M_i^{\,2} \right)}{\sum^{i} (Wf_i * M_i)} \qquad (9)$$

El término "bimodal", según se emplea aquí, significa que el MWD en una curva de GPC muestra dos polímeros componentes, en donde un polímero componente puede aún existir como una protuberancia, hombro o cola relativa al MWD del otro polímero componente. Después de la deconvolución, pueden obtenerse la anchura del pico a la media máxima (WAHM) y el peso molecular

promedio de cada componente. Luego el grado de separación (DOS) entre los dos componentes puede calcularse por la ecuación 10.

$$DOS = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{WAHM^H + WAHM^L} \qquad (10)$$

en donde M^H_w y M^L_w son los respectivos pesos moleculares promedio peso los componente HMW y del componente LMW; y $WAHM^H$ y $WAHM^L$ son los respectivos anchos de pico a la máxima media de la curva de distribución del peso molecular después de deconvolución para el componente HMV y el componente LMV.

El DOS para la nueva composición es cerca de 0.01 o más alto. En algunas modalidades, DOS es más alto que 0.05, 0.1, 0.5, 0.8. Preferiblemente, DOS para los componentes bimodales es por lo menos cercano a 1 o más alto. Por ejemplo, DOS es por lo menos cercano a 1.2, 1.5, 1.7, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, o 5.0. En algunas modalidades, DOS está entre cerca de 5.0 y cerca de 100, entre cerca de 100 a 500, o entre cerca de 500 a 1,000. Deberá notarse que DOS puede ser cualquier número en el rango anterior. En otras modalidades, DOS excede 1,000.

Hinchamiento

El hinchamiento de la resina se mide por el método para hinchamiento del Laboratorio Dow, que consiste en la medición del tiempo requerido para que un cordón de polímero extruído viaje una distancia predeterminada de 230 mm. Para la medición se usa el Reógrafo Göttfert 2003 con, barril de 12 mm, y equipado con matriz capilar de 10 L/D. La medición se efectúa a 190°C, a dos tasas fijas de corte, $300s^{-1}$ y $1000s^{-1}$,

respectivamente. Entre más se hincha la resina, más lentamente se desplaza el extremo libre del cordón y, tomará más tiempo para cubrir los 230 mm. El hinchamiento se informa como valores t300 y t1000.

Reología

Para la medición de reología, la muestra se moldea por compresión, en forma de disco. Los discos se preparan presionando las muestras en placas de 0.071" (1.8 mm) de espesor, y subsecuentemente se cortan en discos de 1 pulgada (25.4 mm). El proceso de moldeo por compresión es como sigue: 365°F (185°C) durante 5 min a 100 psi (689kPa); 365°F (185°C) durante tres minutos a 1500 psi (10.3MPa); enfriar a 27°F (15°C)/min hasta temperatura ambiente (cerca de 23°C).

La reología de la resina se mide en el Reómetro ARES I (Sistema Avanzado de Expansión Reométrica). El ARES es un reómetro de deformación controlada. Un actuador rotativo (servomotor) aplica deformación por corte en forma de tensión a la muestra. En respuesta, la muestra genera torque, el cual es medido por el transductor. La tensión y el torque se usan para calcular propiedades mecánicas dinámicas tales como módulo y viscosidad. Las propiedades viscoelásticas de la muestra se miden en la muestra fundida, usando una instalación de placa paralela, a deformación constante (5%) y temperatura constante (190°C), y como una función de frecuencia variable (0.01 a 100 o 500s^{-1}). El módulo de almacenamiento (G´), módulo de pérdida (G"), tangente (tan) delta, y viscosidad compleja (eta*) de la resina

se determinan empleando el programa Rheometrics Orchestrator (v.6.5.8).

La caracterización reológica a bajo corte se ejecuta en un Rheometrics SR5000 en modo controlado de esfuerzo, empleando un soporte fijo de placas paralelas. Se prefiere éste tipo de geometría al de cono y placa porque requiere solamente un flujo de escurrido mínimo durante la carga de la muestra, reduciendo así las tensiones residuales.

Las mediciones de cedencia gradual se llevan a cabo a 170°C y a 190°C. Después de llevar a cero la holgura entre las placas paralelas, la temperatura se eleva a 220°C para cargar la muestra (aproximadamente 5 min), para acelerar la relajación de las tensiones normales, y luego se disminuye hasta la temperatura de la medición. La prueba de cedencia gradual se ejecuta bajo una tensión de 20 Pa, la cual es el mejor compromiso para tener una buena relación señal a ruido (S/N), mientras se permanece en el régimen lineal (de baja deformación). La deformación se registra con tiempo hasta de 30,000 s, o hasta que la viscosidad se nivela, indicando que se ha alcanzado el estado estable. La viscosidad en el estado estable se determina usando la opción automática del programa Rheometrics Orchestrator (v.6.5.8). Se hacen varias repeticiones, hasta que la desviación estándar de la viscosidad en el estado estable disminuye por debajo de 4%.

Se efectúa, en la modalidad de esfuerzo controlado, una prueba de Espectroscopía Mecánica Dinámica (DMS), también llamada barrido de frecuencia, antes y después de la corrida para

cedencia gradual para revisar si hay degradación. La frecuencia angular se varía de 0.1 a 100 rad/s con una amplitud de esfuerzo de 1000 Pa, que corresponde a amplitudes de deformación entre 0.1% (a 100 rads/s) y 10% (a 0,1 rads/s). Se concluye que la estabilidad es buena. En las corridas subsecuentes, la prueba de DMS se hace solamente después de la prueba de cedencia gradual para evitar la introducción de perturbaciones debidas a la historia del cizallamiento.

Los datos de estado estable del punto a partir del cual la cedencia gradual se combinan con la curva de viscosidad de DMS para extender el rango accesible de las tasas de corte hacia abajo hasta 10-6 1/s, y es acoplado con el modelo de Careau-Yasuda de 4 parámetros:

$$\eta = c_1(1+(c_2x)^{c_3})^{(c_4-1)/c_3} \qquad (11)$$

Contenido de Antioxidantes por Cromatografía de Líquidos a Alta Presión (HPLC)

Antioxidantes tales como Irgafos 168 e Irganox 1010 se emplean comúnmente para proteger el polímero de la degradación oxidativa y/o térmica. El Irganox 1010 es tetrakis (metilen(3,5 di-ter-butil-4hidroxihidrocinamato) disponible en Ciba Geigy Inc., Irgafos168 es tris-(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito disponible en Aldrich Chemical Company.

Preparación de la muestra: Los aglomerados (pellets) de poliolefina se pulverizan empleando un Molino Retsch Modelo ZM100 con un tamiz de 1.0 mm. El tamiz de 1.0 mm produjo partículas con un tamaño promedio de 0.5 mm. Los aglomerados

(pellets) y el molino se enfrían con nitrógeno líquido antes de la molienda. Cerca de dos gramos de polímero se colocan en una cubeta de poliestireno, y se añaden cerca de 50 ml de nitrógeno líquido para enfriar el polímero. Cerca de 50 ml de nitrógeno líquido se vierten en el embudo del molino para enfriar las partes mecánicas, y a continuación se vierten el líquido y los aglomerados (pellets) de la cubeta de poliestireno en el molino.

Extracción: Cinco gramos del polvo se extraen con 40 ml de bisulfuro de carbono (CS_2) por agitación en un agitador automático durante 72 horas. Se toman cinco ml de extracto, de la capa inferior clara, transparente, del extracto en CS_2, y se secan bajo una corriente de flujo suave de nitrógeno seco. El residuo resultante se disuelve en 5 ml de isopropanol, con calentamiento suave en baño de vapor, se enfría y se filtra, empleando un filtro de jeringa de 0.2 ml, en un vial para muestras de HPLC, y se analiza por HPLC de acuerdo con el siguiente procedimiento:

El instrumento para HPLC es un HP 1090 disponible en Hewlett-Packard, Inc. Con una columna Thermo Hypersil de Keystone Scientific. El empaque de la columna es Spherisorb ODS 2 de Waters. El tamaño de la columna es 150 x 4.6 mm, el tamaño de poro 80 angströms, y el tamaño de partícula 3µm. El solvente inicial es una mezcla que consta de 30% de agua y 70% de acetonitrilo. A los 10 minutos se introduce acetonitrilo al 100%, luego, a los 15 minutos se introduce una mezcla que consta de 80% de acetonitrilo y 20% de isopropanol. El tiempo

total del ensayo es 20 minutos, a una tasa de flujo de 1 ml por minuto. Se monitorea a la longitud de onda de 276 nm.

La calibración para cada aditivo se efectúa preparando una concentración conocida del aditivo en isopropanol (alrededor de 0.03 g por 100 ml). Para Irgafos 168 oxidado la calibración se efectúa oxidando una solución estándar de Irgafos 168 en isopropanol con un exceso de peróxido de hidrógeno durante una hora.

Temperatura de Fragilidad

La Temperatura de Fragilidad se mide de acuerdo con ASTM D-746-98, Procedimiento A, empleando un Probador para Punto de Fragilidad de Tinius Olsen, con espécimen tipo A, para el accesorio de fijación tipo A, apretada con torque per Note 8. El medio para transferencia de calor es metanol o isopropanol.

Estabilidad Térmica

La estabilidad térmica se mide de acuerdo con ASTM D-3350-02, sección 10.1.9, por una técnica de DSC. La estabilidad térmica se denomina también Tiempo de Inducción de la Oxidación, con medición del tiempo para (aparición de) la falla a 210°C. Los especímenes de prueba, tomados de tubería o accesorios hechos con material virgen, se miden empleando un calorímetro de barrido diferencial (DSC). Se siguen las instrucciones del fabricante del instrumento (DSC) con respecto a la calibración y la operación, excepto cuando están en conflicto con otras partes de la sección 10.1.9. La resina con base en polietileno contiene suficiente antioxidante, de modo

que la temperatura de inducción mínima es 220°C, cuando se hace la prueba de acuerdo con la sección 10.1.9.

Evaluación de la Resistencia Mínima Requerida (MRS)

La evaluación de la Resistencia Mínima Requerida (MRS) se efectúa de acuerdo con ISO 9080, empleando un espécimen de tubo de 1 pulgada con relación dimensional estándar (SDR = diámetro /espesor mínimo de la pared)= 11. El espécimen de tubo se sella a presión interna conocida, y se sumerge en un baño de agua a una temperatura especificada.

El promedio de g´

El g´ se expresa como la relación de la viscosidad intrínseca de la composición instantánea de polietileno de alta densidad a la viscosidad intrínseca de un polímero lineal de referencia. El promedio g´ se determinó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

El sistema para cromatografía consistió en un cromatógrafo a alta temperatura, 150°C, de Waters (Millford, MA), equipado con un detector de luz laser de doble ángulo Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA), un detector infra-rojo IR4 de Polymer Char (Valencia, España), y un viscómetro (viscosímetro) capilar modelo 150R 4 de Viscotek (Houston, TX). Para propósitos de cálculos se empleó el ángulo de 15 grados del detector de dispersión de luz. La recolección de los datos se efectuó empleando el programa Viscotek TriSEC, versión 3, y un Viscotek Data Manager DM 4000 de 4 canales. El sistema se equipó con un dispositivo en línea para desgasificar el solvente, de Polymer Laboratories. El compartimiento del

carrusel se operó a 140°C, y el compartimiento de columna se operó a 150°C. Las columnas empleadas fueron 4, de dispersión de luz en lecho mixto, de 20 micrones, "Mixed A-LS" de Polymer Laboratories. El solvente empleado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0.1 gramos de polímero en 50 mililitros de solvente. El solvente para cromatografía y el solvente para preparación de muestras contenían 200 ppm de butil hidroxitolueno (BHT). Las dos fuentes de solvente fueron asperjadas con nitrógeno. Las muestras de Polietileno fueron agitadas cuidadosamente durante 4 horas a 160 grados Celsius. El volumen de inyección empleado fue de 200 microlitros (µl) y la tasa de flujo fue de 1 mililitro/minuto.

La calibración del conjunto de columnas para GPC se efectuó con 21 estándares de poliestireno con distribución precisa de peso molecular, con pesos moleculares en el rango de 580 a 8,400,000 g/mol que se distribuyeron en seis mezclas "coctel" con por lo menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los estándares se compraron en Polymer Laboratories (Shrospshire, UK). Los estándares de poliestireno se prepararon a 0.025 gramos en 25 mililitros de solvente para pesos moleculares iguales a, o mayores que, 1,000,000 g/mol, y 0.05 gramos en 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que, 1,000,000 g/mol. Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80°C, con agitación suave durante 30 minutos. Primero se corrieron las mezclas de los estándares precisos, y en orden decreciente desde el componente de mayor peso molecular para minimizar la

degradación. Los pesos moleculares de los picos del estándar de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno empleando la siguiente ecuación (según se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621(1968)):

$$\mathbf{M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^{B}}$$

En donde M es el peso molecular, A tiene el valor 0.43 y B es igual a 1.0.

La Aproximación Sistemática para la determinación de desviaciones del multi-detector se hizo de manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Chpt 12 (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13 (1992)), optimizando los resultados log (MW Y IV) del Poliestireno 1683 de Amplio rango de Dow con el triple detector según los resultados de la calibración de la columna con estándares precisos a partir de la curva de calibración con los estándares precisos usando un programa para ello.

Los datos de peso molecular para la determinación de desviaciones se obtuvieron de manera consistente con los publicados por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099(1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración total de la inyección que se empleó para la determinación del peso molecular se obtuvo a partir del área del índice de refracción de la muestra y la calibración del detector de índice de refracción a partir de un

homopolímero lineal de polietileno con peso molecular de 115,000. Se asumió que las concentraciones usadas en la cromatografía eran lo suficientemente bajas para eliminar el direccionamiento de los efectos del segundo coeficiente virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

El g´ promedio para las muestras se calculó como sigue:

1. Calibración de los detectores de dispersión de luz, viscosidad y concentración con homopolímero de polietileno NBS 1475 (o referencia equivalente);
2. Corrección de las desviaciones del detector de dispersión de luz y del viscómetro con relación al detector de concentración, según se describió en la sección de calibración;
3. Sustracción de las líneas base de dispersión de luz, el viscómetro y los cromatogramas de concentración y ajustar las ventanas del conjunto de integración asegurándose de integrar todo lo del rango de volumen de retención para bajo peso molecular en el cromatograma de dispersión de luz que fue observable a partir del cromatograma con el refractómetro,
4. Establecimiento de una línea de referencia con un polietileno homopolímero lineal Mark-Houwink por inyección de un estándar con una polidispersión de por lo menos 3,0, cálculo del archivo de datos (a partir de la anterior curva de calibración), y registro de la viscosidad intrínseca y el peso molecular a partir de los datos

corregidos para la constante de masa para cada porción cromatográfica;

5. Inyección de la muestra de HDPE de interés y cálculo del archivo de datos (a partir del anterior método de calibración), y registro de la viscosidad intrínseca y del peso molecular a partir de los datos corregidos para la constante de masa para cada porción cromatográfica;

6. Transformación de la viscosidad intrínseca del homopolímero lineal de referencia usando el siguiente factor: IV = IV + 1/(1+2*SCB/1,000C*longitud del punto de ramificación) en donde IV es la viscosidad intrínseca de la muestra HDEP de interés, SCB/1,000C se determinó por NMR con C13, y la longitud del punto de ramificación es 2 para buteno, 4 para hexeno, o 6 para octeno;

7. Cálculo de g´ promedio de acuerdo con la siguiente ecuación,

$$g' = \frac{\sum_{j=\text{Donde } M>40{,}000}^{\text{La } M \text{ más alta}} \left[c_j \times \left(\frac{IV_j}{IV_{L_j}} \right)_M \right] + \sum_{j=\text{La } M \text{ más baja}}^{j=\text{Donde } M>40{,}000} c_i}{\sum_{j=\text{La } M \text{ más baja}}^{\text{La } M \text{ más alta}} c_j}$$

En la anterior ecuación, c es la concentración de la porción, IV es la viscosidad intrínseca de HDPE, e IV_L es la viscosidad intrínseca de la referencia de polietileno homopolímero lineal (corregida para el SCB de la muestra de HDPE de interés) al mismo peso molecular (M). La relación IV se asumió como uno, a peso molecular menor que 40,000 para contar con dispersión natural en los datos de dispersión de luz.

La composición de polietileno puede tener un g´ promedio igual o mayor que 1, según medición por GPC de Detector Triple como se describió antes. Como se discutió antes, el g´ se expresa como la relación de la viscosidad intrínseca de la composición instantánea de polietileno de alta densidad a la viscosidad intrínseca de un polímero de referencia. Si el g´ es igual, o mayor que, 1, entonces la muestra que está siendo analizada se considera lineal, y si g´ es menor que 1, es entonces, por definición, un polímero ramificado según se compara con un polímero lineal. No obstante, los métodos corrientes de análisis pueden estar sujetos a errores en cuando a su precisión y exactitud; así, deben tenerse en cuenta los pasos apropiados para tales errores de precisión. Por lo tanto, con desviaciones pequeñas, por ejemplo con valores menores que, o iguales a, 0.020, por debajo de la unidad, i.e., 0.980 podrían aún definirse como polímeros lineales.

EJEMPLOS DE LA INVENCIÓN

Los siguientes ejemplos son para ilustrar la invención y no para limitarla.

Las relaciones, partes y porcentajes son en peso, a menos que se establezca de otra manera.

Se compararon las siguientes muestras:

Muestras de la invención: I922; I515; I516; I513; I514; I517; y D 2-4.

Muestras Comparativas: C918; C919; C920; C921; C923; C924; C636; C024; C025; C453; C454; C586; C587; C588; C589; C590; C591; C592; C510; C512; y las muestras A-D

Muestras competitivas: COM049; COM769; XD-66.

Preparación del Catalizador

Preparación del precursor del catalizador

Para las muestras de la invención y las comparativas, se preparó un precursor catalítico de tricloruro de titanio en un recipiente de 7,500 litros con revestimiento de vidrio, equipado con controles de presión y temperatura, y un agitador de turbina. Durante todo el tiempo se mantuvo una atmósfera de nitrógeno (<5 ppm H_2O). Al recipiente se le agregó tetrahidrofurano (10,500 lbs, 4,800 kg, <400 ppm H_2O). El tetrahidrofurano se recuperó en un secador de ciclo cerrado, y contenía aproximadamente 0.1 porciento de Mg y 0.3% de Ti. Se adicionó trietilaluminio "en solución de en THF al 11%" para retirar el agua residual. El contenido del reactor se calentó a 40°C, y se añadieron 13.7 Lbs (6 kg) de magnesio metálico granulado (tamaño de partícula 0.1 - 4 mm), seguido por 214.5 lbs (93.7 kg de tetracloruro de titanio agregados durante un periodo de media hora.

La mezcla se agitó continuamente. El calor resultante de la adición del tetracloruro de titanio ocasionó elevación de la temperatura de la mezcla hasta aproximadamente 44°C. Luego la temperatura se elevó a 70°C, y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente cuatro horas, para enfriar luego a 50°C. Al finalizar este tiempo, se agregaron 552 libras (238 kg) de dicloruro de magnesio, y se inició calentamiento para elevar la temperatura a 70°C. La mezcla se mantuvo a ésta temperatura por otras cinco horas y luego se enfrió a 35°C y se

filtró a través de un filtro de malla 100 (150 µm) para retirar los sólidos.

A la anterior solución de precursor se le añadió sílice ahumada (CAB-O-SIL™ TS-610, producida por Cabot Corporation) (811 les, 368 kg) durante un periodo de una hora. Durante este tiempo la mezcla se agitó por medio de un agitador de turbina y de allí en adelante durante 4 horas. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 40°C durante todo este periodo, y en todo tiempo se mantuvo una atmósfera de nitrógeno seco. La suspensión resultante se secó por atomizado empleando un secador por atomización de ciclo cerrado, de 8 pies de diámetro, equipado con un atomizador rotatorio. El atomizador rotatorio se ajustó para dar partículas de catalizador con un D50 del orden de 20-30µm. La sección de lavado del secador por atomizado se mantuvo entre aproximadamente +5°C y -5°C.

Se introdujo nitrógeno gaseoso en el secador por atomizado a una temperatura de entrada de 140 a 165°C, y se circuló a una tasa de aproximadamente 1000-1800kg/hora. La suspensión del catalizador se alimentó al secador por atomizado a una temperatura de 35°C y a una tasa de 65-150 kg/hora, o la suficiente para rendir una temperatura del gas de salida en el rango de 100-125°C. La presión de atomización se mantuvo ligeramente por encima de la atmosférica. Las partículas de catalizador resultantes se mezclaron con aceite mineral (Kaydol™ 350, disponible en Witco Corporation), bajo atmósfera de nitrógeno en un recipiente de 400 litros con revestimiento en vidrio, equipado con un agitador de turbina, para formar una

suspensión de aproximadamente el 28% de precursor de catalizador.

Pre-activación parcial del precursor de catalizador

El precursor del catalizador se activó parcialmente en algunas de las polimerizaciones (reducción 0017 anotada). La suspensión del precursor en aceite mineral se activó parcialmente por contacto a temperatura ambiente con una solución de cloruro de dietilamonio (DEAC) al 30% en aceite mineral, una solución de tri-n-hexil aluminio (TNHA) al 50% en aceite mineral, o una mezcla secuencial de los dos activadores. La suspensión del precursor del catalizador se agregó a un recipiente mezclador a temperatura ambiente en cantidad inferior a la cantidad estequiométrica, con fundamento en la base de Lewis presente en el precursor. Se agregó una cantidad apropiada de activador mientras se agitaba. Si se usaban los dos activadores, la solución de DEAC se agregaba primero, y la suspensión se agitaba durante una hora, a lo cual seguía la adición de la solución de TNHA, seguida por agitación durante otras dos horas. Si se utilizaba solamente DEAC o TNHA como activador, la adición estaba seguida por agitación de por lo menos una hora con anterioridad al uso. Después de la activación parcial, la suspensión que contenía el precursor parcialmente activado se mantenía a temperatura ambiente antes de su uso.

Polimerización Representativa

Para las muestras de la invención y las muestras comparativas, el etileno se copolimerizó con 1-hexeno en

reactores de lecho fluidizado. Cada polimerización tuvo manejo continuo después de que se alcanzó el equilibrio, bajo las condiciones respectivas, según se establece en las partes (de tablas), respectivas, de las Tablas 2A-6I, que se muestran adelante. La polimerización se inició en el primer reactor por alimentación continua del catalizador (catalizador Ziegler/Natta) y del co-catalizador (trialquil aluminio) en un lecho fluidizado de gránulos de polietileno, junto con etileno, 1-hexeno e hidrógeno. El copolímero resultante, mezclado con catalizador activo, fue retirado del primer reactor y transferido al segundo reactor, empleando el segundo reactor gas como medio de transferencia. El segundo reactor también contenía un lecho fluidizado de gránulos de polietileno. En el segundo reactor, en donde los gases entraron en contacto con el polímero y el catalizador del primer reactor, se introdujeron etileno, hexeno e hidrógeno. Los gases inertes, nitrógeno e isopentano, compensan la presión remanente en ambos reactores, el primero y el segundo. La mezcla de producto final se removió continuamente. Como es sabido en la técnica, 1kPa es 0.145 psi, 1 kg es 2.205 lb y 1 pulgada es 25.4 mm.

Resumen de los Resultados

Los ejemplos de la invención tienen desempeño mejorado para estallidos a 60°C que cumple los requerimientos ASTM D-2513-05 para la categoría de desempeño para estallidos en base al diseño hidrostático de 1000 psi, cuando se hace la prueba a 60°C. Esto significa que la intersección de 100.000 horas extrapolada de los datos desarrollados de la falla dúctil, cae

dentro de la categoría de la base del diseño hidrostático de 1000 psi (HDB) de acuerdo con ASTM D-2837-04 cuando se hace la prueba a 60°C. El rango para esta categoría es desde 960 psi en el nivel inferior hasta 1200 psi en el nivel superior. La resistencia hidrostática a largo plazo se determina hasta las 10 psi más cercanas. Deberían seguirse los procesos de redondeo de la práctica E29 (ver nota 1 en ASTM D2837). Así, los valores para resistencia hidrostática a largo plazo que tienen entre 955 psi y 1195 psi a las 100,000 horas califican para la evaluación por el HDB de 1000 psi.

Todas las muestras comparativas caen cerca de este requerimiento. La curva para la falla dúctil tiene una distribución de 12-18 puntos o más, según se especifica en ASTM D-2837-04, dependiendo de la duración de la prueba. Todas las muestras se probaron por lo menos durante 6,000 horas, y algunas muestras se probaron durante 15,000+ horas o más. Para estas muestras también fue necesario un buen desempeño en cuanto a impacto, como medida de la propagación rápida de grietas, y excelente desempeño en cuanto crecimiento lento de grietas. Entre todas las muestras probadas, las muestras de la invención estuvieron entre las de mejores propiedades para impacto. Cuando las características propias de la mezcla, según medición por ATREF, muestran un pico único en un perfil ATREF el cual eluye sobre 30°C, y tiene un coeficiente de viscosidad de peso molecular promedio (CMv) menor de -0.0032 en la gráfica Log(Mv calculado) en función (vs) de temperatura de elución, dicho CMv calculado en el rango de temperaturas de elución de 70°C a 90°C (Aquí Mv es la viscosidad para el peso molecular

promedio), las muestran pasan el criterio de desempeño en estallido a 60°C.

Los tubos hechos a partir de las composiciones de la invención pasaron el protocolo de validación de la prueba primaria de estallido a 60°C, según Instituto de Tubería y Plásticos (PPI) TR#3 (2003), sección F.4.1.2, habiendo mantenido el desempeño en la estallido a 90°C y 690 psi de tensión de anillo durante 3800 horas sin presentar falla. Los tubos hechos a partir de las composiciones de la invención también podrían probarse de acuerdo con PPI TR#3, sección F.4.3, método de validación para cumplir también con el requerimiento de la prueba de validación.

TABLA 2A. MUESTRAS DE LA INVENCIÓN

MUESTRA No.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
TIPO	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción	0017 reducción	Precursor
CONDICIONES DE REACCIÓN (PrimerReactor)						
Temperatura °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Presión Parcial de C2, PSI	32,2	30,9	31,3	28,2	27,6	35,6
Relación Molar H2/C2	0.034	0.034	0.034	0.034	0.035	0.034
Relación Molar C6/C2	0.070	0.070	0.062	0.080	0.081	0.087
Etileno lb/h	22.1	20.4	20.5	21.1	19.6	27.3
Hexeno lb/h	1.0	0.9	0.8	1.1	1.1	1.3
Hidrógeno mlb/h	6.3	5.8	6.0	5.6	5.1	6.4
Nitrógeno lb/h	6.1	6.2	6.1	6.0	5.8	4.5
Etileno Mol%	10.3	9.9	10.0	9.0	8.8	11.4
Hexeno Mol%	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	1.0
Hidrógeno Mol%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
Isopentano Mol%	7.8	6.5	6.7	8.0	6.7	8.0
Nitrógeno Mol%	80.3	82.9	82.6	81.9	83.9	78.9
Catalizador cc/h	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	14.4
Tasa Producción E.B., lb/h	25,1	24.0	23.9	24.0	24.1	34.8
Peso de lecho, lb	68.8	69.6	69.6	70.4	70.4	68.5
FBD (lb/pie3)	21.5	22.4	22.6	22.7	23.2	11.8
Volumen Lecho, pie3	9.64	10.64	10.64	10.64	10.64	11.64
Tiempo de residencia, h	2.7	2.9	2.9	2.9	2.9	2.0
STY, lb/h/pie3	2.6	2.3	2.3	2.3	2.3	3.0
SGV (pie/s)	2.6	3.6	4.6	5.6	6.6	11.6

TABLA 2B. MUESTRAS DE LA INVENCIÓN continuación

Muestra No.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
PROPIEDADES DE LA RESINA (Primer Reactor)						
Índice de Flujo dg/min I21	0.59	0.56	0.50	0.62	0.57	0.55
Índice de fusión dg/min I2	-	-	-	-	-	-
Densidad, g/cm3	0.9250	0.9246	0.9257	0.9235	0.9232	0.9231
MFR	-	-	-	-	-	-
Titanio, ppm en peso	1.9	2.0	2.1	1.9	2.0	1.8
Aluminio, ppm en peso	87.5	93.2	97.7	93.9	94.9	70.1
Al/Ti	83.7	81.3	81.3	87.9	84.8	70.9
Densidad a Granel, lb/pie3	17.7	17.5	17.4	17.0	17.1	15.5
APS, pulgadas	0.032	0.030	0.029	0.031	0.028	0.038
Finos, % en peso que pasa la Malla 120	1.5	1.3	1.5	1.6	2.8	0.7
Análisis por GPC						
Convencional						
Mn	73300.0	70700.0	71100.0	66200.0	65500.0	
Mw	323000.0	320000.0	315000.0	306000.0	270000.0	
Mw/Mn	4.41	4.53	4.43	4.62	4.12	
Mz	911000.0	930000.0	849000.0	842000.0	711000.0	
Absoluto						
Mn	83100.0	81300.0	84400.0	76400.0	75800.0	
Mw	367000.0	361000.0	360000.0	350000.0	310000.0	
Mz	1031000.0	1008000.0	1000000.0	1000000.0	854000.0	
Mz/Mw	2.81	2.79	2.78	2.86	2.75	
g´	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	

TABLA 2C. MUESTRAS DE LA INVENCIÓN continuación

Muestra No.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Condiciones de la Reacción (Segundo Reactor)						
Temperatura °C	95.0	95.0	95.0	94.9	95.0	94.9
Presión, psig	397.1	397.1	397.0	396.8	397.1	342.1
Presión Parcial de C2, psi	95.2	94.0	92.7	101.8	85.5	108.8
Relación Molar H2/C2	0.4	0.7	0.5	0.3	0.9	0.5
Relación Molar C6/C2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Etileno, lb/h	31.1	26.4	27.0	37.8	14.4	36.6
Hexeno, lb/h	0.9	0.9	0.8	0.8	0.5	1.1
Isopentano, lb/h	0.3	0.0	0.0	0.0	0.7	1.0
Nitrógeno, lb/h	20.5	15.4	17.4	21.6	14.3	14.5
Etileno, Moles%	23.1	22.8	22.5	24.7	20.7	30.5
Hexeno, Moles%	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	1.0
Hidrógeno, Moles%	9.0	15.6	10.9	7.4	18.0	15.3
Isopentano, Moles %	1.0	0.8	0.8	1.0	1.0	0.3
Nitrógeno, mol%	63.9	59.1	63.7	64.1	58.8	52.2
Tasa de Producción de E.B., lb/h	17.9	14.7	17.2	21.3	13.6	24.4
Peso del Lecho, lb	107.4	107.9	107.3	107.6	107.1	100.1
Densidad del Lecho Fluidizado, (lb/pie3)	13.4	13.5	13.5	12.8	13.4	13.4
Volumen del Lecho, pies3	11.0	12.0	12.0	12.0	12.0	13.0
Tiempo de Residencia, h	2.50	2.79	2.61	2.38	2.84	1.69
Rendimiento Espacio-Tiempo, lb/h/pie3	3.9	3.2	3.4	3.8	3.1	4.6
Velocidad Superficial del Gas, (pies/s)	1.7	1.6	1.7	1.7	1.6	1.7

TABLA 2D. MUESTRAS DE LA INVENCIÓN continuación

Muestra No.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
PROPIEDADES DE LA RESINA (Mezcla)						
Índice de Flujo, dg/min I21 (G)	8.1	9.0	8.4	8.4	10.1	9.4
Índice de Fusión, dg/min I2 (G)	0.16	0.15	0.14	0.18	0.15	0.17
Densidad, g/cm3 (G)	0.9394	0.9406	0.9407	0.9390	0.9406	0.9392
MFR (MI21/MI2) (G)	51.3	59.3	57.8	46.0	68.3	56.0
Titanio, ppm en peso (G)	1.0	1.6	1.1	1.0	1.2	0.9
Aluminio, ppm en peso (G)	60.7	66.1	65.1	56.3	72.2	45.6
Al/Ti (G)	112.4	75.1	105.1	98.5	106.8	89.1
Densidad a Granel lb/pie3 (G)	20.2	20.6	20.1	19.6	20.6	18.0
APS, pulgadas (G)	0.030	0.027	0.027	0.030	0.028	0.035
Finos, % en peso que pasa malla 120 (G)	2.2	2.9	2.0	2.2	3.5	1.3
Fracción % por Balance de Energía (G)	58.3	61.9	58.2	53.0	63.9	58.8
Fracción %, Calculada (G)	48.5	53.3	49.2	43.0	54.4	48.5
MI2-g/10min(P) ASTM-1238-04	0.16	0.17	0.16	0.18	0.14	0.19
MI5-g/10min(P) ASTM-1238-04	0.54	0.63	0.54	0.65	0.55	0.70
MI10-g/10min(P) ASTM-1238-04	1.80	2.26	1.88	2.07	1.96	2.34
MI21-g/10min(P) ASTM-1238-04	7.75	11.10	8.85	8.88	10.33	11.34
MFR (I21-I2)(P) ASTM-1238-04	49.9	67.2	56.6	48.4	72.9	59.8
MFR (I21/I5)(P) ASTM-1238-04	14.2	17.6	16.4	13.7	18.8	16.2
MFR (I10/I2)(P) ASTM-1238-04	11.6	13.7	12.0	11.3	13.8	12.3
Densidad (g/cc)(P) ASTM-792-00	0.9445	0.9464	0.946	0.9447	0.9457	0.945
Estructura IR (P)						
Trans/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0.02	0	0.013	0.015	0.012	0.024
Vinilos/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0.21	0.25	0.22	0.2	0.22	0.18
Metilos/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	3	3.4	2.8	3.1	4.1	3.5

G = Polímero Granulado

P = Polímero Aglomerado (Peletizado) con Aditivos y Pigmentos

[Fracción% (calculada) = peso de HMW/(suma de los pesos de HMW+LMW))) x 100]

5

TABLA 2E. MUESTRAS DE LA INVENCIÓN continuación

Muestra No.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Análisis de Aditivos						
Irganox 1010, ppm	1372	1378	1309	1396	1484	1409
Irgafox 168 ppm total	1601	1523	1544	1608	1596	785
Irgafox 168 ppm Activo	1108	1350	1196	1064	1339	815
Irgafox 168 ppm inactivo	492	173	348	544	257	1600
Porcentaje Activo I-168	69.3	88.6	77.5	66.2	83.9	49.1
Viscosidad RMS - 100, MPa, a tasa de esfuerzo de corte de 0.01 s-1	83172	81192	90984	68549	91009	784000
Viscosidad RMS - 800, MPa, a tasa de esfuerzo de corte de 0.01 s-1	2653	2267	2547	2659	2296	24093
G'/G"@0.01s-1 de esfuerzo de corte	0.289	0.298	0.309	0.268	0.308	0.324
G'/G"@0.1s-1 de esfuerzo de corte	0.418	0.432	0.443	0.387	0.448	0.438
Relación de viscosidad datos 0.01/100	31.4	35.8	35.7	25.8	39.6	32.5
Resistencia a la fusión (cN) Rheotens	10.5	9.1	10.5	9.5	10.5	9.5
Velocidad Rheotens (mm)	125	125	145	140	125	145
Punto de Fusión por DSC (°C) ASTM D-3418-03	128.54	128.84	128.74	128.6	128.28	129.27
Calor de Fusión por (J/g) ASTM D-3418-03	187.2	192.1	189.5	187	190.2	177.3
Punto de Cristalización por DSC (°C) ASTM D-3418-03	117.08	117.03	117.34	117.09	116.91	115
Calor de Cristalización (J/g) ASTM D-3418-03	184.1	191.3	188.8	187.1	192.1	172.4
Tiempo de Inducción para DSC (min) ASTM D- 3350-05	69.16	50.81	84.24	~40	85.46	
Temperatura de Inducción para DSC (°C) ASTM D- 3350-05	244.8	238.9	238.8	243.4	249.5	
Hexeno, % en peso, C13 NMR ASTM D-5017-91	2.3	2.2	2	2.2	2.5	2.5
Ramas/1000C en la estructura ASTM D-5017-91	3.7	3.6	3.3	3.3	3.8	
Fracción HD ATREF (%)	75.2	76.3	78.2	80.9	72.5	77
Temperatura mínima (°C)	86	86	86.1	86.1	86.1	86
Porción SCB	13.9	11.6	9.7	10.3	15.6	11
Temperatura mínima de la Porción SCB (°C)	52	52	58	62	51	60
Distribución Mv en SCB	93249	92200	97395	98596	80000	90569
Purga ATREF (%)	10.9	12.1	12.1	8.8	11.9	12.0

TABLA 2F. MUESTRAS DE LA INVENCIÓN continuación

Muestra No.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Purga de Mv	59223	52362	57004	39936	44738	74334
Promedio de Mv para ATREF global	89540	87380	92508	93434	75803	88621
Pendiente viscosidad-temperatura, (región 70-90°C), para Dv ATREF	-0.0041	-0.015	-0.019	-0.015	-0.0093	-0.013
Resultados con Detector Triple						
GPC Convencional						
Mn	30920	24880	28400	36700	24310	27380
Mw	201830	198560	198610	194360	199440	128890
Mz	801400	839800	800000	770200	804700	426900
Mw/Mn	6.5	8.0	7.0	5.3	8.2	4.7
GPC Absoluta						
Mn	29684	24615	28616	35350	23440	27980
Mw	219050	210860	214870	208740	211090	158820
Mw (abs)/Mn(abs)	7.4	8.6	7.5	5.9	9.0	5.7
Mz (BB)	815800	830100	813700	775900	854300	570600
Mz (abs)	898400	902100	886800	906300	953400	969800
Mz+1 (BB)	1467700	1459100	1453200	1407700	1486600	1164800
Mz (abs)/Mw	4.1	4.3	4.1	4.3	4.5	6.1

5

TABLA 2G. MUESTRAS DE LA INVENCIÓN

Muestra No.	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Propiedades de la placa						
PENT (2.4MPa) h ASTM D-1473-01	>9,300	>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	>15,000 (en prueba)
RCP Gc@23°C de la placa de PENT molida para muestras de 2mm de espesor (KJ/m2) Modificado (2mm) ASTM F-2231-02	Rotura no completa no hay lectura disponible	178 y rotura no completa	Rotura no completa no hay lectura disponible	Rotura no completa no hay lectura disponible	221 y rotura no completa	196
RCP Gc@23°C de la placa de PENT molida para muestras de 3mm de espesor (KJ/m2) Modificado ASTM F-2231-02	189	109.8	156	169	116	
Módulo de Flexión (psi)@0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	136500	151400	144600	137000	138500	139200
SD	10400	4536	6700	9314	8660	8820
Módulo de la Secante (psi)2%@0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	91300	98800	96800	92000	95200	98100
SD	2300	2178	2100	1624	1920	2162
Módulo de la Secante (psi)1%@0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	109600	119400	116400	110200	114200	117400
SD	3440	2897	3000	2693	2500	3100
Resistencia a la Tensión (PSI) ASTM D-638-03	5327	5070	5280	5565	5168	4920
SD	230	475	317	228	204	542
Elongación % ASTM D-638-03	730	730	730	731	693	698
SD	13	25	20	12.6	15	35
Límite Elástico (psi) ASTM D-638-03	2460	2590	2570	2593	2700	2537
SD	53	~40	58	197	268	38
Punto de Cedencia (%) ASTM D-638-03	4.1	4	3.8	4.97	5.8	4.85
SD	0.17	0.1	0.1	1.84	2.8	0.28
Propiedades de Estallido						
Intersección 10**5 a 23°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>1347	>1333	>1358	>1334	>1366	1338
Intersección 10**5 a 60°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>961*	>966*	>963*	>978*	>969*	983
Horas en Prueba a 60°C	>12000*	>12000*	>12000*	>12000*	>12000*	>14084
Prueba de Validación a 90°C (Esfuerzo de Anillo a 690 psi por >3800 horas) PPI TR Sección #3 F.4.2.1	en curso	en curso	en curso	pasa	en curso	pasa

*Aún en prueba

TABLA 3A. MUESTRAS COMPARATIVAS

Muestra No.	C024	C025	C453	C454	C510
Tipo	precursor	precursor	precursor	precursor	0017 reducción
Primer Reactor CONDICIONES DE REACCIÓN					
Temperatura °C	80	80	80	80	80
Presión Parcial de C2, psi	25	24	27	27	34.0
Relación Molar H2/C2	0.027	0.015	0.023	0.022	0.030
Relación molar C6/C2	0.08	0.125	0.105	0.125	0.087
Etileno, lb/h	21.3	22.4	23	24.3	20.7
Hexeno, lb/h	1.2	2.2	2	2.4	1.3
Hidrógeno, mlb/h					5.9
Isopentano, lb/h	0	0	2	2	0.0
Nitrógeno, lb/h					5.9
Etileno, mol%					10.8
Hexeno, Mol%					0.9
Hidrógeno, Mol%					0.3
Isopentano, Mol%					7.5
Nitrógeno, Mol%					80.8
Catalizador, cc/h					2.2
Tasa de Producción de E.B. lb/h	26	28	28	30	25
Peso del Lecho, lbs					63.3
FBD (lb/pie3)					21.3
Volumen del lecho, pie3					8.64
Tiempo de residencia, h	3.88	3.47	3.66	2.88	2.5
STY, lb/h/pie3	2.6	2.9	2.2	3.3	2.9
SGV (pie/s)					1.6

TABLA 3B. MUESTRAS COMPARATIVAS

Muestra No.	C024	C025	C453	C454	C510
PROPIEDADES DE LA RESINA (Primer reactor)					
Índice de Flujo, dg/min, I21	0.44	0.45	0.43	0.44	0.63
Índice de Fusión, dg/min, I2					
Densidad, g/cm3	0.9238	0.9166	0.9187	0.9162	0.9230
MFR					
Titanio, ppm en peso	2.73	2.28	2.21	2.43	1.7
Aluminio, ppm en peso	76.5	68.3	99.7	90.9	82.7
Al/Ti					85.5
Densidad a granel lb/pie3	18.8	17.9	18.1	17.5	15.0
APS, pulgadas	0.0272	0.0316	0.031	0.0289	0.033
Finos, % en peso que pasa la malla 120	2.7	1.9	2.1	2.3	0.5
Análisis por GPC					
Convencional					
Mn					66400.0
Mw					262300.0
Mw/Mn					3.95
Mz					714000.0
Absoluta					
Mn					88900.0
Mw					316000.0
Mz					936000.0
Mz/Mw					2.96
g'					1.03
Fracción en peso <1,000,000					0.957

TABLA 3C. MUESTRAS COMPARATIVAS

Muestra No.	C024	C025	C453	C454	C510
CONDICIONES DE REACCIÓN (Segundo Reactor)					
Temperatura °C	100	100	100	100	95.0
Presión, psig	397	398	373	393	397.1
Presión parcial de C2, psi	79	86.4	82.5	92.3	104.6
Relación Molar H2/C2	1.75	1.75	1.75	1.75	0.5
Relación Molar C6/H2	0.053	0.025	0.015	0.025	0.02
Etileno, lb/h	21.8	24.6	18.8	27.9	25.9
Hexeno, lb/h	1.3	0.6	0.4	0.9	0.7
Isopentano, lb/h					0.5
Nitrógeno, lb/h					14.6
Etileno, Mol%					25.4
Hexeno, Mol%					0.6
Hidrógeno, Mol%					12.7
Isopentano, Mol%					1.0
Nitrógeno, Mol%					59.5
Tasa de Producción de EB, lb/h	19.5	21	16.6	22.5	17.0
Peso del Lecho, lb	132.4	133.7	116.9	117.5	108.3
Densidad del Lecho Fluidizado (lb/pie3)					12.4
Volumen del lecho, pies3					10.0
Tiempo de residencia, h	5.99	5.36	4.88	3.86	2.58
Rendimiento Espacio Tiempo, lb/h/pie3	2.2	2.5	1.9	2.9	4.2
Velocidad del gas superficial (pies/s)					1.7

5

TABLA 3D. MUESTRAS COMPARATIVAS

Muestra No.	C024	C025	C453	C454	C510
Propiedades de la Resina (mezcla)					
Índice de Flujo dg/m I21 (G)	13.2	14.3	9.5	20.9	9.6
Índice de Fusión dg/min I2 (G)	0.14	0.13	0.09	0.16	0.16
Densidad g/cm3,(G)	0.9414	0.9395	0.9397	0.9403	0.9396
MFR (MI21/MI2) (G)	97.7	111.1	103.9	132.8	58.9
Titanio, ppm en peso (G)	1.49	1.3	1.36	1.29	1.0
Aluminio, ppm en peso (G)	55.3	47	71.3	52.1	62.4
Al/Ti (G)					114.4
Densidad a Granel, lb/pie3 (G)	23	22.4	21.8	21.6	18.1
APS, pulgadas	0.0271	0.0303	0.031	0.029	0.030
Finos, % en peso, que pasa malla 120 (G)	3.3	3	2.7	3	1.4
Fracción %, por Balance de Energía	57.2	57.2	62.7	57.2	59.6
Fracción %, calculada (G)	54.0	53.3	57.4	49.0	49.5

[Fracción%(calculada) = peso de HMW/(suma de pesos de HMW+LMW))X100]

TABLA 3E. MUESTRAS COMPARATIVAS

Muestra No.	C024	C025	C453	C454	C510
MI2-g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.14	0.12	0.09	0.17	0.19
MI5-g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.48	0.61	0.39	0.66	0.69
MI10-g/10min (P) ASTM D-1238-04	1.95	3.47	1.47	3.26	2.31
MI21-g/10min (P) ASTM D-1238-04	27.4	15.1	10.16	19.9	10.77
MFR (I21/I2) (P)	195.7	125.8	112.9	117.1	56.5
MFR (I21/I5) (P)	57.1	24.8	26.1	30.2	15.6
MFR (I21/I10) (P)	13.9	28.9	16.3	19.2	12.1
Densidad (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0.942	0.9406	0.9406	0.9406	0.9448
Estructura por IR (P)					
Trans/1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0.005	0.008	0.005	0.012	0.016
Vinilos/1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0.099	0.167	0.128	0.192	0.22
Metilos/1000 carbonos (P) ASTM D-2238-1999	5.1	6.23	5.21	5.22	3.7

5

TABLA 3F. MUESTRAS COMPARATIVAS

Muestra No.	C024	C025	C453	C454	C510
Análisis de Aditivos					
Irganox 1010 ppm			1708	1866	1422
Irgafos 168 ppm total			1580	1838	1549
Irgafos 168 ppm Activo			1459	1664	1178
Irgafos 168 ppm Inactivo					371
Porcentaje de I 168 Activo			0.92	0.91	76.0
Viscosidad RMS-100, MPa, a tasa de corte 0.01 s-1					72407
Viscosidad RMS-800, MPa, a tasa de corte 100 s-1					2360
G'/G" @ tasa de corte 0.01 s-1					0.279
G'/G" @ tasa de corte 0.1 s-1					0.41
Relación de Viscosidad datos: 0.01/100					30.7
Resistencia a la fusión (cN), Rheotens					9.3
Velocidad (mm), Rheotens					135
Punto de Fusión por DSC (°C) ASTM D-3418-03					128.83
Calor de Fusión (J/g) ASTM D-3418-03					189.4
Punto de Cristalización por DSC (°C) ASTM D-3418-03					117.05
Calor de Cristalización J/g ASTM D-3418-03					188.2
Tiempo de Inducción por DSC (min) ASTM D-3350-05					>90
Temperatura de Inducción por DSC (°C) ASTM D-3350-05					247.5

TABLA 3G. MUESTRA COMPARATIVA

MUESTRA NO.	C024	C025	C453	C454	C510
Hexeno % en peso por C13 NMR ASTM D-5017-91					2.4
Ramificaciones/1000C en estructura ASTM D-5017-91					3.9
Fracción ATREF HD (%)			59.2	59	76.2
Temperatura Mínima (°C)			86	86.2	86.1
Porción SCB			23.8	22	13.3
Temperatura mínima (°C) de porción SCB			52	54	50
Distribución Mv de SCB			92376	90910	98920
Purga ATREF (%)			23.3	19	10.5
Mv de purga			140531	109153	76650
Promedio de Mv total del ATREF			103596	94376	96582
Pendiente de viscosidad-temperatura en ATREF Dv (zona 70-90°C)			0.0041	0.0011	-0.0023
Resultados con el triple detector					
GPC convencional					
Mn					26580
Mw					195000
Mz					829200
Mw/Mn					7.3
GPC absoluta					
Mn					27433
Mw					212800
Mw (abs)/Mn Abs					7.8
Mz(BB)					833100
Mz (abs)					921700
Mz+1 (BB)					1490000
Mz (abs)/Mw					4.3

5

TABLA 3H. MUESTRA COMPARATIVA

MUESTRA NO.	C024	C025	C453	C454	C510
Propiedades de la placa					
PENT (2.4 MPa) h ASTM D-1473-01	>4463	>5498 @2.6	>4844 @2.6	>8909 @2.6	>8549
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 2 mm de espesor (KJ/m2) Modificación a (2mm) ASTM F-2231-02	165	222	225	214	Rotura incompleta sin lectura disponible
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 3 mm de espesor (KJ/m2) ASTM F-2231-02					214
Modulo de flexión (psi) @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	148000	14000	151000	150000	136600
SD					7438
Modulo Secante (psi) 2% @ 0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	100700	96700	100000	97000	94900
SD					2515
Modulo Secante (psi) 1% @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	120000	115000	120000	117000	112700
SD					3762
Resistencia a la tensión (psi) ASTM D-638-03	4740	4680	4214	4335	5071
SD					441
% de elongación ASTM D-638-03	720	675	730	710	710
SD					17.4
Límite elástico (psi) ASTM D-638-03	3014	2849	2744	2718	2521
SD					141
Deformación en punto de cedencia (%) ASTM D-638-03	5.4	6.4	7.4	7.1	5.97
SD					4.4

TABLA 3I. MUESTRA COMPARATIVA

MUESTRA NO.	C024	C025	C453	C454	C510
Propiedades de estallido					
10**5 intersección a 23 °C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	Falló prueba de tamizado @60 °C
10**5 intersección a 60 °C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Falló	Falló	Falló	Falló	Falló prueba de tamizado
Prueba de validación a 90°C (esfuerzo de anillo a 690 psi para > 3800 horas)	NA	NA	NA	NA	NA

NA = No Aplica

5

TABLA 4A. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Tipo	0017 Reducción	0017 Reducción	0017 Reducción	0017 Reducción	0017 Reducción	0017 Reducción
CONDICIONES DE REACCIÓN del Primer Reactor						
Temp. ^{0}C	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
Presión Parcial de C2, psi	30.7	25.8	24.4	23.9	26.9	36.1
Relación Molar H2/C2	0.026	0.050	0.053	0.037	0.062	0.043
Relación Molar C6/C2	0.092	0.047	0.076	0.042	0.040	0.025
Etileno lb/h	21.9	21.3	22.8	21.7	22.3	21.7
Hexeno lb/h	1.3	0.7	1.2	0.6	0.6	0.5
Hidrógeno mlb/h	5.1					
Isopentano lb/h	-	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Nitrógeno lb/h	6.0					
Etileno Mol%	9.8					
Hexeno Mol%	0.9					
Hidrógeno Mol%	0.3					
Isopentano Mol%	7.3					
Nitrógeno Mol%	82.1					
Catalizador cc/h	2.2					
Tasa de producción de E.B., lb/h	25.0	26.0	26.9	26.1	25.9	26.0
Peso del lecho, lbs	70.2					
FBD (lb/ft3)	22.5					
Volumen del lecho,ft3	9.64					
Tiempo de residencia, h	2.8	2.9	2.8	2.9	2.9	2.8
STY, lb/h/ft3	2.6	1.8	2.7	2.4	2.4	2.4
SGV (ft/s)	2.6					

TABLA 4B. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO	C512	C586	C587	C588	C589	C590
PROPIEDADES DE LA RESINA (Primer reactor)						
Índice de Flujo, dg/min I21	0.54	0.5	0.61	0.3	0.60	0.27
Índice de Fusión, dg/min I2	-	-	-	-	-	-
Densidad, g/cm3	0.9212	0.9291	0.9248	0.9284	0.9306	0.9300
MFR	-	-	-	-	-	-
Titanio, ppm en peso	1.9	3.8	3.3	4.5	3.8	4.2
Aluminio ppm en peso	89.0	110.0	80.7	113.4	113.4	97.8
Al/Ti	85.2	51.6	44.5	45.2	53.9	41.3
Densidad a granel, lb/ft3	17.0	20.4	20.8	21.4	22.2	24.8
APS, pulgadas	0.033	0.028	0.027	0.028	0.027	0.025
Finos, % en peso que pasa la malla 120	1.1	1.1	1.4	1.1	1.3	0.9
Análisis GPC						
Convencional						
Mn	65900.0					
Mw	259000.0					
Mw/Mn	3.93					
Mz	659000.0					
Absoluta						
Mn	77600.0					
Mw	293000.0					
Mz	771000.0					
Mz/Mw	2.63					
g'	1.03					
Fracción de Peso <1,000,000	0.962					

TABLA 4C. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
CONDICIONES DE REACCIÓN (Segundo reactor)						
Temp. °C	95.0	94.9	94.9	95.3	99.9	94.9
Presión, psig	397.3	392.6	392.6	392.5	392.8	393.0
Parcial C2. Presión, psi	102.9	63.0	68.8	65.5	61.6	76.9
Relación Molar H2/C2	0.6	1.3	1.3	1.3	1.8	1.3
Relación Molar C6/C2	0.02	0.07	0.03	0.08	0.08	0.08
Etileno lb/h	30.3	16.4	20.8	19.9	18.2	21.3
Hexeno lb/h	0.5	1.2	0.8	1.5	1.5	1.6
Isopentano lb/h	-					
Nitrógeno lb/h	22.1					
Etileno Mol%	24.9					
Hexeno Mol%	0.6					
Hidrógeno Mol%	15.1					
Isopentano Mol%	1.0					
Nitrógeno Mol%	57.4					
Tasa de Producción de E.B., lb/h	16.6	15.6	16.9	18.0	15.7	19.0
Peso de Lecho, lbs	107.3	91.1	89.1	91.0	90.3	89.4
Densidad de lecho fluidizado (lb/ft3)	13.5					
Volumen de lecho, ft3	11.0					
Tiempo de residencia, h	2.58	2.2	2.0	2.1	2.2	2.0
Rendimiento espacio tiempo, lb/h/ft3	3.8	2.7	3.9	3.7	3.5	3.8
Velocidad del gas superficial (ft/s)	1.6					

TABLA 4D. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C512	C586	C587	C588	C589	C590
PROPIEDADES DE LA RESINA (Mezcla)						
Índice de flujo, dg/min I21 (G)	9.9	8.9	10.0	8.1	9.8	8.0
Índice de fusión, dg/min I2 (G)	0.15	0.12	0.14	0.09	0.13	0.10
Densidad g/cm3 (G)	0.9395	0.9407	0.9407	0.9401	0.9408	0.9408
MFR (MI21/MI2) (G)	65.0	71.5	70.7	90.6	75.5	83.0
Titanio, ppm en peso (G)	1.0	2.2	2.0	2.4	2.3	2.3
Aluminio, ppm en peso (G)	60.0	71.2	56.7	66.6	69.6	49.0
Al/Ti (G)	106.0	58.1	49.9	49.8	53.6	37.4
Densidad a granel, lb/ft3 (G)	20.0	23.6	23.7	24.2	24.3	27.2
APS, pulgadas (G)	0.031	0.027	0.026	0.0	0.026	0.027
Finos, % en peso que pasa la malla 120 (G)	2.3	3.0	2.8	2.6	1.9	1.0
% de la fracción por balance de Energía (G)	60.1	62.5	61.4	59.2	62.2	57.7
% de la fracción calculado (G)	49.8	57.3	57.7	53.7	60.6	52.9

[% fracción (calculado) = (peso de HMW/(suma de eso(HMW+LMW)))x 100]

TABLA 4E. EJEMPLOS COMPARATIVOS

MUESTRA NO	C512	C586	C587	C588	C589	C590
MI2-g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.15	0.12	0.14	0.08	0.13	0.1
MI5-g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.59	0.47	0.53	0.34	0.47	0.38
ASTM D-1238-04	1.97	1.6	1.8	1.3	1.7	1.4
MI21-g/10min (P) ASTM D-1238-04	10.21	8.6	9.4	7.6	9.5	8.1
MFR (I21/I2) (P)	68.4	71.7	67.1	95.0	73.1	81.0
MFR (I21/I5) (P)	17.2	18.3	17.7	22.4	20.2	21.3
MFR (I10/I2) (P)	13.2	13.3	12.9	16.3	13.1	14.0
Densidad. (g/cc) (P) ASTM D-790-00	0.9451	0.9413	0.9408	0.9407	0.9412	0.9419
Estructura IR (P)						
Trans/1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0.009	0.012	0.008	0.01	0	0.01
Vinilos/1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0.23	0.148	0.135	0.167	0.14	0.148
Metilos/1000 carbonos (P) ASTM D-2238-1999	4.1	3.2	3.17	3.99	4.2	3.72
Análisis de aditivos						
Irganox 1010 ppm	1458	1392	1278	1645	1246	1359
Total Irgafos 168 ppm	1573	1365	1310	1662	1216	1393
Irgafos 168 ppm Activo	1276	1153	1129	1472	1019	1215
Irgafos 168 ppm Inactivo	297	212	181	190	197	178
Porcentaje Activo I-168	81.1	0.84	0.86	0.89	0.84	0.87

TABLA 4F. EJEMPLOS COMPARATIVOS

MUESTRA NO	C512	C586	C587	C588	C589	C590
RMS-100. Viscosidad, MPa, a tasa de corte de 0.01 seg-1	90795	1.10E+05	9.80E+04	1.60E+05	1.10E+05	1.30E+05
RMS-800. Viscosidad, MPa, a tasa de corte de 100 seg-1	2370	2460	2460	2550	2410	2560
G'/G" tasa de corte @ 0.01 seg-1	0.305	0.33	0.29	0.37	0.32	0.33
G'/G" tasa de corte @ 0.1 Seg-1	0.451	0.47	0.43	0.54	0.46	0.48
Datos relación viscosidad 0.01/100	38.3	44.7	39.8	62.7	45.6	50.8
Resistencia a la fusión en el Rheotens (cN)	10.5					
Velocidad en el Rheotens (mm)	145					
Punto de fusión de DSC (°C) ASTM D-3418-03	128.67	128.31	128.05	128.88	128.89	129.01
Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	189.3	181.5	179	179.4	181	179.6
Punto de cristalización del DSC (°C) ASTM D-3418-03	117.4	116.09	116.03 Y 76.38	115.65	115.56	116.11
Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03	188.4	176.1	178.9	178.7	176.7	177.6
Tiempo de inducción del DSC (min) ASTM D-3350-05	60.07	32.29	40.73	54.74	34.53	55.94
Temperatura de inducción del DSC (°C) ASTM D-3350-05	237.9	235.25	242.28	244.83	237.65	244.61

TABLA 4G. EJEMPLOS COMPARATIVOS

MUESTRA NO	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Hexeno % en peso por C13 NMR ASTM D-5017-91	2.5	2.8	3	2.9	3.1	3
Ramificaciones/1000C en estructura ASTM D-5017-91	4.2					
Fracción de ATREF HD (%)	73.8	68.8	72.8	68.2	66.1	71.5
Temperatura mínima (°C)	86.1	86	86.1	86	86	86.1
Porción SCB	14.3	16.2	13.8	18	19.6	16.9
Temperatura mínima (°C) porción SCB	50	50	55	37	45	45
Distribución de la Mv del SCB	78786					
Purga ATREF (%)	11.9	15	13.4	13.8	14.3	11.6
Mv de la purga	52026	110086	106484	116470	102464	92141
Promedio de la Mv total de ATREF	75602	117608	106552	125155	116623	115821
Pendiente de viscosidad-temperatura de ATREF Dv (Zona 70-90°C)	0.0024	0.021	0.0028	0.019	0.069	0.069
Resultados con el Triple Detector						
GPC Convencional						
Mn	27620	15950	20120	16670	11740	13120
Mw	199810	196180	201500	209430	198450	207000
Mz	816600	835700	876700	878600	869700	886800
Mw/Mn	7.2	12.3	10.0	12.6	16.9	15.8
GPC Absoluta						
Mn	26385	18821	23840	20437	14325	15633
Mw	210240	226160	227130	243880	244730	219720
Mw (abs)/Mn abs	8.0	12.0	9.5	11.9	17.1	14.1
Mz(BB)	861700	914200	912500	991700	926800	945000
Mz (abs)	924800	1075400	1070100	1134800	1172500	987500
Mz+1 (BB)	1539000	1764000	1808700	1850200	1725700	1799900
Mz (abs)/Mw	4.4	4.76	4.71	4.65	4.79	4.49
Mw (abs)/Mw (GPC)		1.15	1.13	1.16	1.23	1.06

TABLA 4H. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propiedades de la placa						
PENT (2.4 MPa) h ASTM D-1473-01	>8279	>19442 (descont)	>19685 (descont)	>19594 (descont)	7923	2095
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 2 mm de espesor (KJ/m2) Modificación a (2mm) ASTM F-2231-02	Rompimiento incompleto sin lectura disponible	134	155	118	57	121
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 3 mm de espesor (KJ/m2) ASTM F-2231-02	176					
Modulo de flexión (psi) @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	135800	137000	135000	131000	138000	136000
SD	5944					
Modulo Secante (psi) 2% @ 0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	96200	97400	100000	92500	97600	97500
SD	2550					
Modulo Secante (psi) 1% @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	114200	117000	119000	111000	117000	118000
SD	3670					
Resistencia a la tensión (psi) ASTM D-638-03	5088	5320	5370	5250	5190	5060
SD	412					
% de elongación ASTM D-638-03	710	880	780	870	961	960
SD	14					
Límite elástico (psi) ASTM D-638-03	2438	2900	2790	2750	2940	3030
SD	77					
Deformación en punto de cedencia (%) ASTM D-638-03	3.974	7.7	6.5	7.4	7.5	6.1
SD	0.09					

5

TABLA 4I. EJEMPLOS COMPARATIVOS

MUESTRA NO	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propiedades de estallido						
10**5 intersección a 23 °C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Prueba de tamizado falló @ 60°C	NA	NA	NA	NA	NA
10**5 intersección a 60 °C, (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Prueba de tamizado falló	Falló	Falló	Falló	Falló	Falló
Prueba de validación a 90°C (esfuerzo de anillo a 690 psi para>3800 horas) PPI TR #3 Sección F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA	NA

NA = No Aplica

TABLA 5A. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO	C591	C592	C636	C916	C918
Tipo	0017 Reducción	0017 Reducción	Precursor	Precursor	Precursor
Temp. °C	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
Presión Parcial de C2, psi	31.9	29.1	28	32.0	33.4
Relación Molar H2/C2	0.061	0.043	0.02930	0.037	0.037
Relación Molar C6/C2	0.038	0.067	0.0617	0.084	0.084
Etileno lb/h	21.7	22.7		26.7	27.1
Hexeno lb/h	0.6	1.2		1.3	1.3
Hidrógeno mlb/h				2.5	2.2
Isopentano lb/h	3.0	3.0		-	-
Nitrógeno lb/h				4.4	4.2
Etileno Mol%				10.2	10.6
Hexeno Mol%				0.9	0.9
Hidrógeno Mol%				0.4	0.4
Isopentano Mol%				8.0	8.0
Nitrógeno Mol%				80.2	80.0
Catalizador cc/h			2.7	4.4	13.4
Tasa de producción de E.B., lb/h	26.0	27.3	24.0	34.8	35.1
Peso del lecho, lbs			98.4	68.3	68.5
FBD (lb/ft3)			12.0	13.2	12.8
Volumen del lecho, ft3			8.2	8.64	10.64
Tiempo de residencia, h	2.8	2.7	4.10	2.0	1.9
STY, lb/h/ft3	2.4	2.8	2.9	4.0	3.3
SGV, (ft/s)				1.6	10.6

5

TABLA 5B. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO	C591	C592	C636	C916	C918
PROPIEDADES DE LA RESINA (Primer reactor)					
Índice de Flujo, dg/min I21	0.57	0.50	0.4	0.65	0.66
Índice de Fusión, dg/min I2	-	-		-	-
Densidad, g/cm3	0.9291	0.9244	0.9261	0.9238	0.9238
MFR	-	-		-	-
Titanio, ppm en peso	4.0	4.1	3.10	2.1	1.9
Aluminio ppm en peso	90.9	103.7	107.7	63.9	61.5
Al/Ti	40.4	45.5	62.4	53.9	56.4
Densidad a granel, lb/ft3	23.3	21.5	17.7	15.9	15.9
APS, pulgadas	0.026	0.025	0.0345	0.036	0.037
Finos, % en peso que pasa la malla 120	1.2	1.1	1.9	1.6	1.3

TABLA 5C. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA No	C591	C592	C636	C916	C918
CONDICIONES DE REACCIÓN (Segundo reactor)					
Temp. ^{0}C	94.9	94.9	99.9	94.9	94.9
Presión, psig	392.6	392.6	380	388.0	386.8
Parcial C2. Presión, psi	64.8	70.4	75.3	84.8	91.0
Relación Molar H2/C2	1.3	1.3	1.74800	1.3	0.8
Relación Molar C6/C2	0.07	0.03	0.0486	0.035	0.035
Etileno lb/h	17.8	19.8		25.2	30.3
Hexeno lb/h	1.3	0.7		0.8	0.9
Isopentano lb/h				0.6	0.0
Nitrógeno lb/h				13.6	16.7
Etileno Mol%				21.0	22.6
Hexeno Mol%				0.7	0.8
Hidrógeno Mol%				27.3	19.2
Isopentano Mol%				0.3	0.2
Nitrógeno Mol%				49.3	55.8
Tasa de Producción de E.B., lb/h	16.1	17.5	19.5	16.1	18.6
Peso de Lecho, lbs	90.1	89.5	152.3	97.9	98.0
Densidad de lecho fluidizado (lb/ft3)			11.2	14.1	13.7
Volumen de lecho, ft3			13.6	10.0	12.0
Tiempo de residencia, h	2.1	2.0	3.5	1.92	1.82
Rendimiento espacio tiempo, lb/h/ft3	3.5	4.0	1.4	5.1	4.5
Velocidad de gas Superficial (ft/s)				1.8	1.7

333

TABLA 5D. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO	C591	C592	C636	C916	C918
PROPIEDADES DE LA RESINA (Mezcla)					
Índice de flujo, dg/min I21 (G)	9.0	8.5	8.9	9.9	9.7
Índice de fusión, dg/min I2 (G)	0.15	0.1	0.38(MI5)	0.13	0.14
Densidad g/cm3 (G)	0.9400	0.9403	0.9407	0.9399	0.9396
MFR (MI21/MI2) (G)	61.1	69.4	23.4 (MI21/MI5)	73.9	67.6
Titanio, ppm en peso (G)	2.4	2.5	1.88	1.3	1.1
Aluminio, ppm en peso (G)	57.9	56.0	74.9	58.1	46.5
Al/Ti (G)	43.2	39.9	71.2	80.5	75.5
Densidad a granel, lb/ft3 (G)	26.3	24.6	20.4	19.6	18.7
APS, pulgadas (G)	0.026	0.025	0.0302	0.033	0.034
Finos, % en peso que pasa la malla 120 (G)	2.0	1.7	3.7	2.3	1.9
% de la fracción por balance de Energía (G)	61.7	60.9		68.4	65.4
% de la fracción calculado (G)	58.5	57.8	57.7	58.6	55.4

[% fracción (calculado) = (peso de HMW/(suma de peso(HMW+LMW)))x 100]

TABLA 5E. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO	C591	C592	C636	C916	C918
MI2-g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.14	0.13	0.0977	0.13	0.16
MI5-g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.53	0.45	0.382	0.48	0.60
ASTM D-1238-04	1.8	1.6	1.51	1.71	2.13
MI21-g/10min (P) ASTM D-1238-04	9.4	8.2	9.45	9.14	10.59
MFR (I21/I2) (P)	67.1	63.1	96.7	71.0	65.1
MFR (I21/I5) (P)	17.7	18.2	24.7	18.9	17.7
MFR (I10/I2) (P)	12.9	12.3	15.5	13.3	13.1
Densidad. (g/cc) (P) ASTM D-790-00	0.9403	0.9403	0.9425	0.9456	0.9446
Estructura IR (P)					
Trans/1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0	0	0.023	0.001	0.005
Vinilos/1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0.135	0.126	0.219	0.17	0.2
Metilos/1000 carbonos (P) ASTM D-2238-1999	3.61	3.12	3.89	4.4	4
Análisis de aditivos					
Irganox 1010 ppm	1234	1233	1824	1421	1462
Total Irgafos 168 ppm	1316	1365	2199	953	968
Irgafos 168 ppm Activo	1080	1119	1994	533	654
Irgafos 168 ppm Inactivo	236	246	205	1486	1622
Porcentaje Activo I-168	0.82	0.82	90.68	64.1	59.7

TABLA 5F. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO	C591	C592	C636	C916	C918
RMS-100 Viscosidad MPa·S a tasa de corte de 0.01 seg-1	9.00E+05	1.10E+06		1070000	866000
RMS-800 Viscosidad MPa·S a tasa de corte de 100 seg-1	25200	26100		24252	24463
G'/G" tasa de corte @ 0.01 seg-1	0.29	0.32		0.337	0.284
G'/G" tasa de corte @ 0.1 Seg-1	0.42	0.45		0.467	0.421
Datos relación viscosidad 0.01/100	35.7	42.1		44.1	35.4
Resistencia a la fusión en el Rheotens (cN)			13	11	10
Velocidad en el Rheotens (mm)				145	149
Punto de fusión de DSC (°C) ASTM D-3418-03	128.85	129.6	127.47	128.26	128.37
Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	180.2	173.6	190.8	184.7	180.6
Punto de cristalización del DSC (°C) ASTM D-3418-03	115.45	115.45	116.41	116.05	116.1
Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03	179.5	172.4	188.6	178	175.9
Tiempo de inducción del DSC (min) ASTM D-3350-05	43.62	39.9			
Temperatura de inducción del DSC (°C) ASTM D-3350-05	237.86	245.58			
Hexeno % en peso por C13 NMR ASTM D-5017-91	3.1	2.8	2.4	3.1	2.7

TABLA 5G. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO	C591	C592	C636	C916	C918
Fracción de ATREF HD (%)	74.7	77	73	69.2	68.3
Temperatura mínima (°C)	86.1	86.3	86.1	87.1	86.1
Porción SCB	14.6	12.3	14.6	17	14
Temperatura mínima (°C) porción SCB	50	56	56	55	60
Distribución de la Mv del SCB	92496	91775	112183	109150	119540
Purga ATREF (%)	10.7	10.7	12.4	13.8	17.7
Mv de la purga	73084	86842	97678	84706	112700
Promedio de la Mv total de ATREF	90419	91247	110384	105777	118329
Pendiente de viscosidad-temperatura de ATREF Dv	0.054	0.018	0.041	-0.0032	0.021
Resultados con el Triple Detector					
GPC Convencional					
Mn	16690	19640	10890	17770	21120
Mw	194430	200670		161720	162700
Mz	808700	880800		707900	680800
Mw/Mn	11.6	10.2		9.1	7.7
GPC Absoluta					
Mn	20881	23343		17309	19200
Mw	215820	209010	241400	157960	168500
Mw (abs)/Mn abs	10.3	9.0	22.2	9.1	8.8
Mz(BB)	845200.0	805000.0	1290000	590100	645500
Mz (abs)	965500	896400		620400	732400
Mz+1 (BB)	1647200.0	1536400.0	2504000.0	1114200	1196200
Mz (abs)/Mw	4.47	4.29	5.3	3.9	4.3
Mw (abs)/Mw (GPC)	1.11	1.04			

337

TABLA 5H. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO	C591	C592	C636	C916	C918
Propiedades de la placa					
PENT (2.4 MPa) h ASTM D-1473-01	18047	>19320 (Descon-tinuado)	1687	12880 (descon-tinuado)	>13,181 (en la prueba)
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 2 mm de espesor (KJ/m2) Modificación a (2mm) ASTM F-2231-02	127	175	176.1	194.5	175.7
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 3 mm de espesor (KJ/m2) ASTM F-2231-02					
Modulo de flexión (psi) @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	134000	135000	144400	151000	148770
SD				8666	5640
Modulo Secante (psi) 2% @ 0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	95000	100000		102000	100075
SD				920	1675
Modulo Secante (psi) 1% @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	114000	120000		122300	120000
SD				1473	281
Resistencia a la tensión (psi) ASTM D-638-03	5320	5470	4764	5074	5554
SD				444	300
% de elongación ASTM D-638-03	880	730	752	740	630
SD				55	118
Límite elástico (psi) ASTM D-638-03	2440	2860	2700	2448	2572
SD				65	163
Deformación en punto de cedencia (%) ASTM D-638-03	15.7?	11?	5.9	4	5.6
SD				0.25	3.6

TABLA 5I. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C591	C592	C636	C916	C918
Propiedades de estallido					
10**5 intersección a 23 °C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	1328
10**5 intersección a 60 °C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Falló	Falló	~940	Falló	952
Horas de prueba a 60°C					7388
Prueba de validación a 90°C (esfuerzo de anillo a 600 psi para > 3800 horas) PPI TR #3 Sección F.4.2.1	NA	NA		NA	

NA = No aplica

339

TABLA 6A. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Tipo	Precursor	Precursor	Precursor	Precursor	017 Reducción
CONDICIONES DE REACCIÓN del Primer Reactor					
Temp. °C	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
Parcial C2. Presión, psi	30.8	36.8	33.5	26.5	38.8
Relación Molar H2/C2	0.012	0.034	0.028	0.034	0.027
Relación Molar C6/C2	0.115	0.124	0.112	0.099	0.114
Etileno lb/h	27.5	26.8	27.5	26.9	27.0
Hexeno lb/h	1.8	2.1	1.8	1.5	1.9
Hidrógeno mlb/h	2.7	7.1	5.4	5.2	5.4
Isopentano lb/h	-	-	-	-	-
Nitrógeno lb/h	4.6	4.3	4.4	4.1	3.8
Etileno Mol%	9.8	11.8	10.7	8.5	12.4
Hexeno Mol%	1.1	1.4	1.2	0.8	1.4
Hidrógeno Mol%	0.1	0.4	0.3	0.3	0.3
Isopentano Mol%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Nitrógeno Mol%	79.7	78.5	79.2	82.3	78.2
Catalizador cc/h	14.4	14.4	14.4	14.4	15.4
Tasa de producción de E.B., lb/h	34.7	34.8	34.8	35.0	35.1
Peso del lecho, lbs	68.7	68.5	68.5	68.5	68.3
FBD (lb/ft3)	12.3	12.3	12.3	12.7	11.7
Volumen del lecho,ft3	11.64	11.64	11.64	11.64	12.64
Tiempo de residencia, h	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9
STY, lb/h/ft3	3.0	3.0	3.0	3.0	2.8
SGV (ft/s)	11.6	11.6	11.6	11.6	12.6

TABLA 6B. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C919	C920	C921	C923	C924
PROPIEDADES DE LA RESINA (Primer reactor)					
Índice de Flujo, dg/min I21	0.26	0.87	0.66	0.56	0.71
Índice de Fusión, dg/min I2	-	-	-	-	-
Densidad, g/cm3	0.9179	0.9183	0.9194	0.9206	0.9205
MFR	-	-	-	-	-
Titanio, ppm en peso	1.7	1.8	1.8	2.3	1.6
Aluminio ppm en peso	60.6	65.0	71.7	65.5	71.6
Al/Ti	62.3	63.4	71.9	50.1	81.0
Densidad a granel, lb/ft3	16.1	15.8	15.3	16.4	15.4
APS, pulgadas	0.041	0.041	0.039	0.038	0.041
Finos, % en peso que pasa la malla 120	1.5	1.0	1.2	0.9	0.4

341

TABLA 6C. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C919	C920	C921	C923	C924
CONDICIONES DE REACCIÓN (Segundo reactor)					
Temp. ^{0}C	94.9	94.9	95.0	94.9	95.0
Presión, psig	387.7	386.6	386.7	342.6	342.7
Presión Parcial de C2, Psi	123.6	100.1	113.4	70.1	127.1
Relación Molar H2/C2	0.8	0.5	0.5	1.3	0.5
Relación Molar C6/C2	0.013	0.011	0.011	0.01	0.01
Etileno lb/h	37.8	33.5	37.7	27.5	36.7
Hexeno lb/h	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4
Isopentano lb/h	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
Nitrógeno lb/h	13.5	17.6	17.4	21.2	13.1
Etileno Mol%	30.7	24.9	28.2	19.6	35.6
Hexeno Mol%	0.4	0.3	0.3	0.2	0.4
Hidrógeno Mol%	26.0	12.4	14.1	25.5	17.7
Isopentano Mol%	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3
Nitrógeno Mol%	41.8	61.5	56.1	53.8	45.6
Tasa de Producción de E.B., lb/h	22.9	20.7	25.1	16.6	24.1
Peso de Lecho, lbs	98.6	98.6	99.6	98.0	98.4
Densidad de lecho fluidizado (lb/ft3)	13.8	12.7	13.0	14.6	14.0
Volumen de lecho, ft3	13.0	13.0	13.0	13.0	14.0
Tiempo de residencia, h	1.71	1.78	1.66	1.90	1.66
Rendimiento espacio tiempo, lb/h/ft3	4.4	4.3	4.6	4.0	4.2
Velocidad del gas superficial (ft/s)	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6

342

TABLA 6D. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C919	C920	C921	C923	C924
PROPIEDADES DE LA RESINA (Mezcla)					
Índice de flujo, dg/min I21 (G)	8.6	8.6	9.2	7.5	9.0
Índice de fusión, dg/min I2 (G)	0.09	0.17	0.17	0.11	0.17
Densidad g/cm3 (G)	0.9405	0.9371	0.9397	0.9392	0.9396
MFR (MI21/MI2) (G)	100.6	49.6	54.3	70.2	54.4
Titanio, ppm en peso (G)	1.0	1.1	0.9	1.6	0.9
Aluminio, ppm en peso (G)	41.8	50.6	41.4	54.6	46.3
Al/Ti (G)	77.1	80.3	85.3	62.4	91.9
Densidad a granel, lb/ft3 (G)	18.7	17.9	17.9	19.5	18.9
APS, pulgadas (G)	0.036	0.038	0.038	0.033	0.039
Finos, % en peso que pasa la malla 120 (G)	1.8	1.2	1.5	1.8	0.6
% de la fracción por balance de Energía (G)	60.3	62.6	58.1	67.8	59.3
% de la fracción calculado (G)	47.9	54.8	50.5	60.5	51.6
MI2 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.10	0.19	0.19	0.10	0.17
MI5 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.42	0.67	0.71	0.46	0.66
MI10 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	1.68	2.16	2.36	1.53	2.20
MI21 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	9.14	9.84	11.06	8.13	10.58
MFR (I21/I2) (P)	90.7	51.0	58.3	81.1	61.6
MFR (I21/I5) (P)	21.6	14.7	15.6	17.7	16.1
MFR (I10/I2) (P)	16.6	11.2	12.4	15.2	12.8

[% de la fracción (calculado) = (peso de HMW/(suma de eso(HMW+LMW)))x 100]

TABLA 6E. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Densidad (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0.9457	0.9424	0.9455	0.9451	0.9447
Estructura IR (P)					
Trans / 1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0.034	0.062	0.04	0.02	0.036
Vinilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-6248-2004	0.2	0.16	0.18	0.17	0.18
Metilos / 1000 carbonos (P) ASTM D-2238-1999	4.4	1.5	4	4.7	4.2
Análisis de aditivos					
Irganox 1010 ppm	1500	1494	1486	1452	1642
Irgafos 168 ppm total	918	760	733	823	836
Irgafos 168 ppm Activo	694	907	923	826	1049
Irgafos 168 ppm Inactivo	1612	1667	1656	1649	1885
Porcentaje Activo I-168	56.9	45.6	44.3	49.9	44.4
RMS-100 Viscosidad MPa·S a tasa de corte de 0.01 seg-1	150000	74500	75400	132000	92700
RMS-800 Viscosidad MPa·S a tasa de corte de 100 seg-1	2379	2616	2467	2649	2545
G'/G" tasa de corte @ 0.01 seg-1	0.327	0.295	0.308	0.397	0.384
G'/G" tasa de corte @ 0.1 Seg-1	0.563	0.404	0.422	0.511	0.48
Datos relación viscosidad 0.01/100	63.1	28.5	30.6	49.8	36.4
Resistencia a la fusión en el Rheotens (cN)	12.5	9.5	9.5	12.5	10
Velocidad en el Rheotens (mm)	130	150	160	130	125

344

TABLA 6F. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Punto de fusión de DSC (°C) ASTM D-3418-03	129.3	129.22	129.82	128.79	129.28
Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	187.2	174.9	177.5	180.3	180.8
Punto de cristalización del DSC (°C) ASTM D-3418-03	116.75	116.33	116.49	116.32	117.53
Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03	175.6	169.8	170.9	175.5	180
Tiempo de inducción del DSC (min) ASTM D-3350-05					
Temperatura de inducción del DSC (°C) ASTM D-3350-05					
Hexeno % en peso por C13 NMR ASTM D-5017-91	2.8	3.6	2.8	3	
Ramificaciones/1000C en estructura ASTM D-5017-91					
Fracción de ATREF HD (%)	72.2	67.6	74.5	72.1	72.3
Temperatura mínima (°C)	87	87.4	86.6	86	86
Porción SCB	13.9	17.6	12.8	15.2	13.2
Temperatura (°C) mínima porción SCB	55	35	55	48	55
Distribución de la Mv del SCB	118808	117914	104429	100613	76229
Purga ATREF (%)	13.9	14.8	12.7	12.7	14.5
Mv de la purga	99009	104622	85525	79988	63014
Promedio de la Mv total de ATREF	116056	115947	102028	97994	74313
Pendiente de viscosidad-temperatura de ATREF Dv (zona 70°C-90°C)	-0.0027	0.0063	0.00031	-0.00078	-0.0011

TABLA 6G. MUESTRA COMPARATIVA

MUESTRA NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Resultados con el Triple Detector					
GPC Convencional					
Mn	21660	29250	28640	22120	31000
Mw	196560	133280	170000	200480	186380
Mz	885000	453400	679700	827900	776200
Mw/Mn	9.1	4.6	5.9	9.1	6.0
GPC Absoluta					
Mn	20500	29900	29900	21640	30733
Mw	199290	163170	191960	200750	194260
Mw (abs)/Mn abs	9.7	5.5	6.4	9.3	6.3
Mz(BB)	829000	558100	704000	790200	759200
Mz (abs)	811200	927600	867100	785600	865000
Mz+1 (BB)	1540300	1108400	1356800	1467100	1440300
Mz (abs)/Mw	4.1	5.7	4.5	3.9	4.5

TABLA 6H. MUESTRA COMPARATIVA

MUESTRA NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Propiedades de la placa					
PENT (2.4 MPa) h ASTM D-1473-01	>13513 (en la prueba)	>13478 (en la prueba)	>13274 (en la prueba)	12768 (descontinuada)	12314 (descontinuada)
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 2 mm de espesor (KJ/m2) Modificación (2mm) ASTM F-2231-02	204.9	193.4	206	193.4	204.9
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 3 mm de espesor (KJ/m2) ASTM F-2231-02					
Modulo de flexión (psi) @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	153800	141250	151000	144000	139300
SD	3650	2920	8520	6580	8540
Modulo Secante (psi) 2% @ 0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	101600	93150	101700	98000	95400
SD	1718	1400	1907	2626	2685
Modulo Secante (psi) 1% @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	122200	112300	122000	117500	114300
SD	2093	1310	2660	3978	4062
Resistencia a la tensión (psi) ASTM D-638-03	5376	5310	5040	4980	5080
SD	134	150	412	140	395
% de elongación ASTM D-638-03	620	682	725	590	695
SD	54	37	35	80	50
Límite elástico (psi) ASTM D-638-03	2628	2330	2525	2438	2544
SD	115	48	59	27	52
Deformación en punto de cedencia (%) ASTM D-638-03	6.4	4.6	4.56	4.7	4.72
SD	5.3	0.09	0.23	0.17	0.38

347

TABLA 6I. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	C919	C920	C921	C923	C924
Propiedades de estallido					
10**5 intersección a 23 °C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	NA
10**5 intersección a 60 °C, (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Falló	Falló	Falló	Falló	Falló
Prueba de validación a 90°C (esfuerzo de anillo a 690 psi para >3800 horas) PPI TR #3 Sección F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA

NA = No aplica

348

TABLA 7A. MUESTRAS COMPARATIVAS

MUESTRA NO.	COM049	COM769
Tipo	Solvay - Fortiflex	Chevron Phillips
Info	K-38-20-160	TR-418Q
MI2 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	0.22	0.14
MI5 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	1.05	0.76
MI10 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	3.85	3.26
MI21 - g/10min (P) ASTM D-1238-04	19.9	15.4
MFR (I21/I2) (P)	90.5	110
MFR (I21/I5) (P)	19.0	20.3
MFR (I10/I2) (P)	17.5	23.3
Densidad (g/cc) (P) ASTM D-792-00	0.9422	0.9398
Análisis de aditivos		
Irganox 1010 ppm		1312
Total Irgafos 168 ppm		700
Irgafos 168 ppm Activo		660
Irgafos 168 ppm Inactivo		40
Porcentaje Activo I-168		0.94
RMS-100 Viscosidad MPa·S a tasa de corte de 0.01 seg-1	91500	116000
RMS-800 Viscosidad MPa·S a tasa de corte de 100 seg-1		1870
G'/G" tasa de corte @ 0.01 seg-1		0.63
G'/G" tasa de corte @ 0.1 Seg-1		0.68
Datos relación viscosidad 0.01/100		62
Resistencia a la fusión en el Rheotens (cN)	13	

TABLA 7B. MUESTRAS COMPARATIVAS cont.

MUESTRA NO.	COM049	COM769
Punto de fusión de DSC (°C) ASTM D-3418-03	126.3	
Calor de fusión (J/g) ASTM D-3418-03	181.5	
Punto cristalización del DSC (°C) ASTM D-3418-03	114.57	
Calor de cristalización (J/g) ASTM D-3418-03	164.6	
Tiempo de inducción del DSC (min) ASTM D-3350-05		
Temperatura inducción del DSC (°C) ASTM D-3350-05		
Hexeno % en peso por C13 NMR ASTM D-5017-91	3.2	3.7
Ramificaciones/1000C en estructura ASTM D-5017-91		
Fracción de ATREF HD (%)	70.5	68.8
Temperatura mínima (°C)	86	87
Porción SCB	22.1	19
Temperatura (°C) mínima porción del SCB	55	62
Distribución de la Mv del SCB	98970	130026
Purga ATREF (%)	7.4	12.2
Mv de la purga	71715	93577
Promedio de la Mv total de ATREF	96953	125579
Pendiente de viscosidad-temperatura de ATREF Dv (zona 70-90°C)	0.04	0.018
Resultados con el Triple Detector		
GPC Convencional		
Mn	14900	10800
Mw		200000
Mz		1555000
Mw/Mn		18.5
GPC Absoluta		
Mn		11000
Mw	145800	200500
Mw (abs)/Mn abs	9.79	18.6
Mz(BB)	713400	1533000
Mz (abs)	1480000	1482000
Mz+1 (BB)		3610000.0
Mz (abs)/Mw	4.89	7.4
Mw (abs)/Mw (GPC)		1.0

TABLA 7C. MUESTRAS COMPARATIVAS cont.

MUESTRA NO.	COM049	COM769
Propiedades de la placa		
PENT (2.4 MPa) h ASTM D-1473-01	2890	8625
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 2 mm de espesor (KJ/m2) Modificación a (2mm) ASTM F-2231-02	120	53
RCP Gc @23°C a partir de la placa para PENT fresada hasta muestras de 3 mm de espesor (KJ/m2) ASTM F-2231-02		
Modulo de flexión (psi) @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03	130700	126000
SD		
Módulo secante (psi) 2% @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03		89400
SD		
Módulo secante (psi) 1% @0.5 pulgadas/min ASTM D-790-03		105000
SD		
Resistencia a la tensión (psi) ASTM D-638-03	4290	4425
SD		
% de elongación ASTM D-638-03	822	780
SD		
Límite de deformación (psi) ASTM D-638-03	2633	2720
SD		
Límite de elasticidad (%) ASTM D-638-03	7.1	
SD		
Propiedades de estallido		
10**5 intersección a 23 °C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>1260	>1260
10**5 intersección a 60 °C, (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>960	>960
Horas de prueba a 60°C		
Prueba de validación a 90°C (esfuerzo de anillo a 690 psi para >3800 horas) PPI TR #3 Sección F.4.2.1		

Datos del proceso Banbury

Cada muestra se preparó en un sistema convencional de granulación en dos etapas en una planta piloto, como se describe en la Tabla 8.

Tabla 8: Descripción del sistema de granulación de dos etapas

Ítem	Fabricante	Modelo
Mezclador de lotes	Farrel	Mezclador de lotes Banbury™ 1D
Extrusor	Farrel	Extrusor de tornillo sencillo de doble diámetro de 8 pulgadas por 4.5 pulgadas con un L/D total de 14.1:1 y con una sección cerrada de 8.1:1
Selector de tamiz	Kreyenborg	K-SWE-121
Granulador	Gala	Sistema de granulación Modelo 6 de Underwater

Como se describe en la Tabla 9 a continuación, los parámetros de control del proceso de mezcla en lotes para cada muestra se basaron en un ciclo convencional de mezcla de tres fases. Esta tabla describe también los parámetros de control del proceso del extrusor, el selector del tamiz y el sistema de granulación.

352

Tabla 9: Parámetros de control del proceso

Ítem	Parámetro	Descripción	Valor de ajuste
Banbury	Fase 1	Velocidad, rpm	100
		Método de control	Tiempo
		Tiempo por elevación del pistón, s	60
	Fase 2	Velocidad, rpm	100
		Método de control	Temperatura
		Temperatura de elevación del pistón, °C	110
	Fase 3	Velocidad, rpm	100
		Método de control	Temperatura
		Temperatura de caída, °C	160
	Condiciones de alimentación	Temperatura	Ambiente
		Oxígeno, %	21
		Carga manual	Si
	Misceláneo	Temperatura de camisa	Neutra
		Temperatura del rotor	Enfriamiento
		Presión pistón, psig	55
Extrusor	Temperatura embudo alimentación		Neutra
	Temperatura del barril		Vapor de 60 psig
	Temperatura del tornillo		Neutra
	Temperaturas de piezas de transición, °C		180
Selector de tamiz	Temperatura, °C		180
	Conjunto de tamices		20/325/250/100/20
Placa de troquel	Temperatura		Vapor de 200 psig

Las condiciones del proceso grabadas durante el procesamiento de cada muestra, se resumen en la Tabla 10 y los datos del proceso Banbury se muestran en las Tablas 11A y 11B. El polímero se formuló con uno o más de los siguientes aditivos: un estabilizador Irganox, estearato de calcio, uno o más aditivos Cyasorb, cromato de plomo, dióxido de titanio, aditivo Dynamar.

353

TABLA 10; CONDICIONES DE PROCESAMIENTO DE AGLOMERACIÓN DE DOS ETAPAS.

Identificación de la muestra	C510 1-YL	C512 3-YL	I513 4-YL	I514 5-YL	I515 6-YL	I516 7-YL	I517 8-YL
Velocidad del extrusor, rpm	36	36	36	36	36	36	38
Corriente del extrusor, amperios	61	72	62	60	60	68	57
Temperatura de descarga del extrusor, °C	187	187	193	189	192	193	188
Presión de descarga del extrusor, psig	3327	3430	3850	3455	2825	3645	3286
Presión del troquel, psig	2480	2453	2415	2322	2344	2429	2281

TABLA 11A. DATOS DEL PROCESO BANBURY

Muestra	C510 (1-YL)	C512 (3-YL)	I513 (4-YL)
Temperatura de alimentación, °C	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Concentración de oxígeno, %	21	21	21
Número de fases	3	3	3
Fase 1			
Velocidad, rpm	100	100	100
Método de control	Tiempo	Tiempo	Tiempo
Tiempo, s	60	60	60
Fase 2			
Velocidad, rpm	100	100	100
Método de control	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Temperatura de elevación, °C	110	110	110
Fase 3			
Velocidad, rpm	100	100	100
Método de control	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Temperatura de caída, °C	160	160	160
Extrusor			
Velocidad, rpm	36	36	36
Corriente, amperios	61	72	62
Temperatura de descarga del extrusor, °C	187	187	193
Presión de descarga, psig	3327	3430	3850
Presión del troquel, psig	2480	2453	2415
Conjunto de tamices	20/325/250/ 100/20	20/325/250/ 100/20	20/325/250/ 100/20

TABLA 11B DATOS DE BANBURY

Muestra	I514 (5-YL)	I515 (6YL)	I516 (7-YL)	I517 (8-YL)
Temperatura de Alimentación, °C	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Concentración de Oxígeno, %	21	21	21	21
Número de fases	3	3	3	3
Fase 1				
Velocidad, rpm	100	100	100	100
Método de control	Tiempo	Tiempo	Tiempo	Tiempo
Tiempo, s	60	60	60	60
Fase 2				
Velocidad, rpm	100	100	100	100
Método de control	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Aumento de temperatura, °C	110	110	110	110
Fase 3				
Velocidad, rpm	100	100	100	100
Método de control	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Caída de temperatura, °C	160	160	160	160
Extrusor				
Velocidad, rpm	36	36	36	36
Corriente, amperios	60	60	68	57
Temperatura de descarga del extrusor, °C	189	192	193	188
Presión de descarga, psig	3455	2825	3645	3286
Presión del troquel, psig	2322	2344	2429	2281
Conjunto de tamices	20/325/250/ 100/20	20/325/250/ 100/20	20/325/250/ 100/20	20/325/250/ 100/20

Operaciones a escala

Dos polimerizaciones a escala (ejemplos de la invención) se muestran en las tablas 12A y 12B.

Tabla 12A

MUESTRA NO.	1A (Primer Reactor)	1B (Segundo Reactor)	2A (Primer Reactor)	2B (Segundo Reactor)
Tipo	0017 Reducción		0017 Reducción	
Temperatura, °C	80	95	80	95
Presión, (psig)	283	353	281	345
Presión parcial de C2, psi	36.2	89.7	39.7	79.5
Relación molar H2/C2	0.032	0.6	0.029	0.60
Relación molar C6/C2	0.058	0.026	0.059	0.026
N2 Mol%	74.6	52.8	72.5	51.4
H2 Mol%	0.386	14.6	0.396	13.2
C4H4 Mol%	12.1	24.4	13.4	22.1
C2H6 Mol%	0.941	1.53	0.907	1.48
IC5 Mol%	10.77	5.94	11.93	10.91
C6H12 Mol%	0.7	0.632	0.79	0.571
Flujo de TEAL (lbs/h)	6.8	2.5	8.9	3.4
Tasa de producción, Mlb/h	37.7	37	46.4	42.7
Alimentación del catalizador (lbs/h)	12.2	-	15.9	-
Alimentación TnHal (lb/h)	1.23	-	1.60	-
TnHal/THF	17	-	17	-
Alimentación C2 (Mlbs/h)	36.6	36.6	45.1	42.2
Alimentación C6 (lbs/h)	1154	624	1413	738
Alimentación H2 (lbs/h)	0.62	26.3	0.64	26.4
Alimentación N2 (lbs/h)	201	26	278	31
Alimentación IC5 (lbs/h)	941	0	1508	558
Peso lecho (Mlbs)	88.4	166	85.1	175
FBD superior (lbs/ft^3)	13	15.4	12.9	16.5
FBD inferior (lbs/ft^3)	15.2	18.6	14.4	19.3
Nivel lecho (ft)	32.6	47.2	38.7	48.0

TABLA 12B

MUESTRA NO.	1A (Primer Reactor)	1B (Segundo Reactor)	2A (Primer Reactor)	2B (Segundo reactor)
Tiempo residencia (h)	2.3	2.2	1.8	2.0
STY (lb/h/ft^3)	6.5	4.2	7.8	4.7
SGV (ft/s)	1.69	2.03	1.72	1.83
Punto de rocío (°C)	51.4	40.7	54.2	55.9
Temperatura de entrada (°C)	40.9	56.9	39.2	51.9
Condensación %Peso	7.07	0	10.59	3.71
Fraccionamiento	0.504	0.496	0.521	0.479
Fracción de C2	0.5	0.5	0.516	0.484
Ti (ppm en peso)	2.57	1.25	3.11	1.65
Al/Tl	73.8	74.5	61.0	62.3
Índice de fusión (I5)		0.66		0.65
Índice de flujo (I21)	0.57	10.14	0.55	10.10
MFR (I21/I5)		15.4		15.5
Densidad (g/cc)	0.9243	0.9392	0.9248	0.9396

Preparación del precursor del catalizador

Se preparó un precursor de catalizador de tricloruro de titanio en un recipiente con revestimiento de vidrio de aproximadamente 7,500 litros, dotado de control de presión y temperatura y un agitador de turbina. Se mantuvo constantemente una presión de una atmósfera de nitrógeno (<5 ppm H2O). Se adicionó al recipiente tetrahidrofurano (10,500 lbs, 4,800 kg, <400 ppm H2O). Se recuperó el tetrahidrofurano de un secador de ciclo cerrado; dicho tetrahidrofurano contenía aproximadamente 0.1 por ciento de Mg y 0.3 por ciento de Ti. Se adicionó una "solución de 11 por ciento de THF" de trietilaluminio para recuperar el agua residual. El contenido del reactor se calentó a 40 °C, se le adicionó 13.7 lbs (6 kg) de magnesio metálico granulado (tamaño de la partícula 0.1-4mm), seguida de una

adición de 214.5 lbs (97.3 kg) de tetracloruro de titanio durante media hora.

Se agitó la mezcla continuamente. El calor resultante de la adición de tetracloruro de titanio hace que la temperatura de la mezcla se eleve a aproximadamente 44 °C. Se elevó posteriormente la temperatura a 70 °C y se mantuvo ahí por cerca de 4 horas y luego se enfrió a 50 °C. Al término de este tiempo se adicionaron 522 lbs (238 kg) de dicloruro de magnesio, y se empezó el calentamiento para subir la temperatura a 70 °C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura por otras cinco horas y luego se enfrió a 35 °C y fue filtrada a través de una malla 100 (150 µm) para remover los sólidos.

Se adicionó sílice ahumada (811 lbs, 368 kg) (CAB-O-SIL™ TS-610, fabricada por Cabot Corporation) a la solución del precursor mencionada antes por un periodo de una hora. Se agitó la mezcla con un agitador de turbina durante este tiempo y de ahí en adelante por 4 horas para dispersar completamente la sílice. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 40 °C durante este periodo, al igual que una atmósfera de nitrógeno seco todo el tiempo. La suspensión resultante se secó por aspersión con un secador de aspersión de ciclo cerrado de 8 pies de diámetro, equipado con un atomizador rotativo. Se ajustó el atomizador rotativo para producir partículas catalizadoras con un D50 en el rango de 20-30 µm. La sección del lavador del secador por atomización se mantuvo a aproximadamente entre +5 a -5 °C.

Se introdujo nitrógeno gaseoso en el secador por atomización a una temperatura de ingreso de 140 a 165 °C y

circuló a una tasa de aproximadamente 1000-1800 kg/h. La suspensión catalizadora se alimentó al secador por atomización a una temperatura de cerca de 35°C, a una tasa de 65-150 kg/h, o la suficiente para producir una temperatura de salida de gas en el rango de 100-125°C. La presión de atomización se mantuvo ligeramente por encima de la presión atmosférica. Las partículas catalizadoras resultantes se mezclan con aceite mineral (Kaydol™ 350, disponible en Witco Corporation), bajo una atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de 400 litros con revestimiento de vidrio, equipado con un agitador de turbina para formar una suspensión que contiene aproximadamente el 28 por ciento del precursor del catalizador.

Pre-activación parcial del precursor del catalizador.

La suspensión del precursor en aceite mineral fue activada parcialmente (0017 reducción) por contacto a temperatura ambiente con una cantidad adecuada de una solución de tri-n-hexil de aluminio (TNHA) en aceite mineral al 50 por ciento. La suspensión del precursor del catalizador se puso en pre contacto con el activador, y se alimentó a través de un mezclador Kenics para producir mezcla previa a la alimentación al reactor.

Polimerización

Como se muestra en las Tablas 12A y 12B, el etileno fue copolimerizado con 1-hexeno en dos reactores de lecho fluidizado. Cada polimerización se conduce continuamente, después de ser alcanzado el equilibrio, bajo las condiciones respectivas, como está establecido en las Tablas 12A y 12B. Se

inició la polimerización en el primer reactor alimentando continuamente el catalizador (catalizador Ziegler/Natta) y el cocatalizador (trialquil aluminio (trietilaluminio o TEAL)) en un lecho fluidizado de gránulos de polietileno, junto con etileno, 1-hexeno e hidrógeno. El copolímero resultante, mezclado con catalizador activo, fue retirado del primer reactor y transferido al segundo reactor, usando el gas del segundo reactor como medio de trasferencia. El segundo reactor también contenía un lecho fluidizado de gránulos de polietileno. Se introdujeron en el segundo reactor etileno, 1-hexeno e hidrógeno donde los gases entran en contacto con el polímero y el catalizador del primer reactor. Los gases inertes, nitrógeno e isopentano, constituyen el remanente de la presión tanto en el primero como en el segundo reactor. En el segundo reactor se introdujo otra vez el cocatalizador. La mezcla del producto final se removió continuamente. En la segunda operación de escalamiento, se trabajó el segundo reactor en el modo condensación. Esto resultó en una mejora en la operación del reactor a través de una reducción importante en el nivel de acumulación estática en el reactor y de una reducción en la tendencia a que la resina sea lanzada hacia las paredes del reactor.

Medición de la superficie interna de los tubos hechos a partir de la composición de la invención y la resina competitiva

Perfilometría de palpador 2D del tubo de polietileno de 4 pulgadas SDR 11.5

Dos tubos, el Tubo 1 y el Tubo 3, fueron examinados por Perfilometría de palpador 2D.

El tubo 3 fue hecho a partir de una composición de la invención.

El tubo 1 fue hecho a partir del COM 769

Se obtuvo la perfilometría en un perfilómetro de palpador KLA-Tencor P-15, usando una punta de diamante "de radio de 2 µm" (cono de 60 grados) y una carga de 0.5 miligramos. Se cortaron muestras de tubos de aproximadamente una pulgada de ancho que se fijaron con arcilla a plaquetas de vidrio.

Los perfiles de líneas 2D se recolectaron como una secuencia y se alinearon perpendicularmente a la dirección de extrusión. Otro conjunto de perfiles de líneas 2D se recolectaron con orientación paralela a la dirección de extrusión. Diez (10) "líneas de 5 mm" fueron separadas por una distancia de 0.5 mm. Cada línea consistió de 1250 puntos, tomada como muestra a una tasa de toma de muestras de 50 hz, y a una velocidad de escaneo de 200 µm por segundo. Los datos de las líneas se recolectaron usando un filtro de corte "longitud de onda 800 µm". Los datos de las líneas primarias fueron subdivididos en dos perfiles - uno para rugosidad y otro para ondulación. Tres de estas regiones de líneas 2D se recolectaron en cada sección de tubo, una en el centro y dos cerca de cada extremo.

Los diez (10) perfiles de rugosidad se analizaron con algoritmos (ANSI/ASME B46.1-1985, Surface texture, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1985), suministrados por el programa residente en el Tencor P-15 (v6.41).

Un esquema de la recolección de datos se muestra en la Figura 29. Dos escaneos de línea representativos se muestran en la Figura 30. Estos escaneos se seleccionaron ya que estaban muy cerca al valor de la media de los 60 trazos. El Tubo 1 es obviamente más rugoso, con rasgos más frecuentes y un área superficial mayor.

En las Tablas 13 y 14 se muestran los resultados promedio de la perfilometría perpendicular. Como se muestra en estas tablas, el Tubo 1 (muestra 1) es cinco o seis veces más rugosa que el Tubo 3 (Muestra 3).

Tabla 13: Resultados de la perfilometría perpendicular

MUESTRA 1			
Promedio (µm)	Ra	Rq	Rz
Media	16.9	21.0	88.0
SD	1.8	2.1	8.3
Min	14.2	18.2	77.4
Max	20.2	24.6	103.5
Rango	6.0	10.9	45.0

Ra = desviación promedia aritmética de los valores absolutos del perfil de rugosidad desde la línea media o línea central. También se conoce como rugosidad promedio en la línea central (CLA). La línea central divide los perfiles, de tal manera que las áreas de encima son iguales a todas las áreas de abajo.
Rq = valor cuadrático medio o desviación promedia geométrica del perfil de rugosidad desde la línea media medida en la longitud de muestreo.
Rz = la diferencia de altura promedio entre las cinco más altas y los cinco valles más profundos, dentro de la longitud de muestreo, medida desde una línea paralela hasta la línea media.

Tabla 14: Resultados de la perfilometría perpendicular

MUESTRA 3			
Promedio (µm)	Ra	Rq	Rz
Media	3.1	3.7	19.2
SD	0.2	0.2	1.5
Min	2.9	3.5	17.4
Max	3.4	4.2	22.2
Rango	0.5	1.6	8.7

En la Figura 31 se muestran las líneas escaneadas representativas paralelas al MD (Movimiento de la máquina). Estas líneas fueron las más cercanas a los valores medios de los 60 trazos. El Tubo 1 es nuevamente el más rugoso, con los

rasgos frecuentes y área de superficie mayor. El promedio de los resultados de la perfilometría paralela de todas las 60 mediciones en cada Tipo de tubo se muestran en las Tablas 15 y 16.

Tabla 15: Resultados de la perfilometría paralela

MUESTRA 1			
Promedio (µm)	Ra	Rq	Rz
Media	19.1	23.8	99.2
SD	1.7	2.1	8.2
Min	16.2	20.4	87.3
Max	21.5	27.0	112.4
Rango	5.3	11.7	44.7

Tabla 16: Resultados de la perfilometría paralela

MUESTRA 3			
Promedio (µm)	Ra	Rq	Rz
Media	1.2	1.8	9.1
SD	0.2	0.8	3.4
Min	1.0	1.3	6.7
Max	1.7	4.0	17.7
Rango	0.7	3.0	13.0

El Tubo 3 tiene una superficie interior más suave comparada con la Tubería 1. La rugosidad del Tubo 3 es anisotrópica, con una relación de rugosidad perpendicular a paralela de cerca de 2.3, en comparación con la relación del Tubo 1 que es de 0.9.

En Transport Phenomena (Fenómeno de Transporte), Bird, R. B., Stewart, W. E., y Lightfoot, E. N., 1960, chapter 6, edición de John Wiley and Sons, hay una discusión sobre el fenómeno de transporte y el "factor de fricción". Se muestra que la caída de presión es proporcional al factor de fricción.

En los flujos turbulentos, se requieren caídas de presión mayores para una tasa de flujo dada a medida que los tubos se vuelven más rugosos. También, en Perry's Chemical Engineering Handbook (Manual de Ingeniería Química de Perry), Perry, Chilton, Kirkpatrick, Fourth Edition, Chapter 5, pages 5-19 to 5-24, published in 1963 by McGraw Hill Inc., ocurre la misma dependencia para los flujos turbulentos. Para fluidos no compresibles, el "Factor de Fricción de Fanning" es una función del número de Reynolds y la rugosidad de la superficie interna del canal y se proveen los métodos para calcular la caída de presión. Para los fluidos compresibles es igualmente cierto. Por tanto, en estas situaciones, se prefieren los tubos con superficies internas más suaves.

Las composiciones de la invención dan tubos con superficies más suaves y por consiguiente tienen utilidad en el campo ya sea que se conduzcan fluidos no compresibles o compresibles.

Recubrimiento de tubería

El polietileno de densidad alta (HDPE) ha sido usado como acabado final para el recubrimiento de tubería de acero por muchos años. El acabado final es la capa externa de un sistema de 3 capas típico compuesto de una capa de epoxi adyacente al tubo de acero, polietileno con algunos grupos funcionales usado como adhesivo entre el epoxi y la capa externa que es típicamente un polietileno de alta densidad. El espesor de cada capa varía con fundamento en la clase de material y sus aplicaciones, pero es típicamente 50 a 75 micrones para el

epoxi, 125 a 150 micrones para el adhesivo y 500 micrones a varios milímetros para el HDPE. El espesor de la capa de HDPE se selecciona para soportar las condiciones ambientales, especialmente durante el transporte y la instalación. La función del HDPE es proveer barrera química y de humedad, protección mecánica y resistencia a la intemperie. Las condiciones ambientales severas con temperaturas extremas requieren un HDPE que pueda desempeñarse en un rango de temperatura de -50°C a +40°C. A temperaturas muy frías (-50°C) los requisitos son especialmente indispensables.

A una composición de la invención se le hizo la prueba de Resistencia al Impacto Charpy (ISO 179) sobre un rango de temperatura de -40°C a +20°C para evaluar su impacto versus las resinas HDPE de uso común en la industria de recubrimiento de tubería de acero.

La resina de polietileno bimodal de la invención, D2-4, tiene un índice de fusión de 0.20 dg/min (según ASTM D1238; 190°C, 2.16 kg) y una densidad de 0.941 g/cc (ASTM D792 o ASTM D1505). Los procesos de polimerización se muestran en las Tablas 12A y 12B. Las características ATREF de esta resina se muestran en la Tabla 17 a continuación. En las Tablas 18A y B se muestran características adicionales de las propiedades de la resina.

Tabla 17: Características ATREF de D2-4

Fracción ATREF HD (%)	75.2
Temperatura mínima (°C)	86
Porción SCB	13.7
Temperatura mínima de la porción SCB (°C)	45
Mv de la distribución de SCB	162200
Purga de ATREF (%)	11.1
Mv de la purga	153400
Promedio de Mv de ATREF total	161200
Pendiente de viscosidad-temperatura de ATREF Dv (rango 70°C-90°C)	-0.012

366

TABLA 18A: Propiedades de la resina

Datos de las propiedades básicas	Prueba ASTM		Requisitos CSA Z245.1	D2-4
Tipo de resina			MDPE	MDPE
MI2	D-1238	g/10 min	0.1 - 1.0	0.17
MI5	D-1238	g/10 min		0.63
MI10	D-1238	g/10 min		2.2
MI21	D-1238	g/10 min		10.7
MI21/MI2				62.9
MI21-MI5				17.0
MI10/MI2				12.9
Densidad (ASTM)	D-792	g/cc		0.9406
		Corregido	0.925-0.940	0.9393
Módulo de flexión @ 5%	D-790	psi		138000
Módulo secante @ 2%	D-790	psi		95000
Módulo secante @ 1%	D-790	psi		113500
Resistencia a la tensión en el punto de ruptura	D-638	psi		5040
% Elongación en el punto de ruptura	D-638		>600	950
Límite de deformación	D-638	psi	>1800	2930
% Elongación en la deformación	D-638			7.1
VICAT	D-1525	°C	110	124.3 SD=0.59
Dureza	D2240	Indentador D	50	63.7 SD=0.59
Temperatura de fragilidad	D-746	°C	.>-70	<-76
ESCR	D-1693 Cond B	F50 horas		>1727 horas
ESCR	D-1693 Cond C	F50 horas		>1344 horas
PENT	F-1473	Horas		>5838 aun en prueba
RCP*	ISO 13477	°C		Tc** = -1 a 6 bar de presión interna
Irganox 1010		ppm		1500
Irgafos 168		ppm		1500
UV 3529		ppm		1670
UV 531		ppm		560

*RCP=(Rapid Crack Propagation) Propagación Rápida de Grietas en un tubo SDR 11 de 8 pulgadas, dimensionado de acuerdo a la norma ASTM D-2513 y probado de acuerdo al ISO 13477-1997.

** Tc=Temperatura crítica a una presión interna de 6 bar, como se define en ISO 13477.

TABLA 18B: Propiedades de la resina

Datos de las propiedades básicas	Prueba ASTM		Requisitos CSA Z245.1	D2-4
Tipo de resina			MDPE	MDPE
Datos para la GPC convencional				
Mn				25000
Mw				197000
Mw/Mn				7.9
Mz				86500
Datos de la GPC absoluta				
Mn				24500
Mw				222000
Mw/Mn				9.1
Mz(BB)				1114000
Mz(abs)				1461000
Mz+1(BB)				2513000
Mz/Mw				6.58
g'				0.986
Viscosidad de DMS				
0.01585 Seg-1		Pa-s		57300
0.1 Seg-1		Pa-s		40000
100 seg-1		Pa-s		2028
Relación 0.01585/100		Pa-s		28.2
Relación 0.1/100		Pa-s		19.7
DSC				
Punto fusión (°C)				127.7
Entalpía (J/g)				184.7
Punto de Cristalización (°C)				116
Entalpía (J/g)				183.9
OIT @ 210(°C)				>100 minutos
OIT @ 220 (°C)			10 minutos	10.5 minutos
Estabilidad térmica (necesidad >220(°C))	ASTM D-3350			248.6

Se efectuó la prueba de Resistencia al Impacto Charpy (ISO 179) para un rango de temperatura de -40°C a +23°C para la resina de la invención, como se discutió anteriormente, y para las cinco resinas comparadas. Las muestras A, B, C y D representan las resinas comerciales HDPE, que se venden típicamente para acabado final de tubería. Algunas de las resinas comerciales eran unimodales y otras bimodales. Los

huesos para perro fueron hechos moldeados por inyección de acuerdo al procedimiento en ISO 179, y la Resistencia al Impacto Charpy se midió de +23°C a -40°C, a intervalos de 20°C, en especímenes de cinco huesos para perro. La XD-66 es una resina de polietileno bimodal hecha usando un catalizador Z/N, en un proceso tecnológico de fase gaseosa y tuvo un índice de fusión (I2.16) de 0.3 y una densidad de 0.954 g/cc. Los resultados se muestran en las Tablas 19A y 19B.

TABLA 19A: Propiedades de la resina

	Muestra A*	Muestra B	Muestra C	Muestra D*	D2-4	XD-66
Densidad (g/cc)	9.52*	0.944	0.947	0.949	0.940	0.954
MFI (g/10 min @ 190 °C)	0.5	0.35	0.28	0.3	0.15	0.28
Resistencia a la tensión @23°C (MPa)	18.3	19	20	20	17	22
Elongación en el punto de ruptura a 23 °C (%)	844	860	867	850	756	689
Esfuerzo de tensión en el límite de deformación- 50°C (MPa)	35	33	39	37	34	43
Elongación en el punto de ruptura - 50°C (%)	90	127	56	100	116	27
Charpy @ 23°C (kJ/m2)	78	47.4	39.1	28	125.4	67.8
Desviación Estándar (kJ/m2)	1.7	1.8	1.6	0.7	1.6	1.6
Desviación Estándar (%)	2.2	3.8	4.1	2.5	1.3	2.4
Charpy @0°C (kJ/m2)	61	25.2	25.2	14.4	130.6	49
Desviación Estándar (kJ/m2)	1.3	1.2	2.5	0.8	6.1	3.6

Prueba de impacto Charpy, ISO 179. *Las muestras se compusieron previamente con negro. Nota: compuesto con 7% de mezcla madre negra en las muestras naturales para la preparación de la muestra. Contenido de carbón final: 2-2.5 % en peso.

TABLA 19B: Propiedades de la Resina

	Muestra A*	Muestra B*	Muestra C*	Muestra D*	D2-4	XD-66
Charpy @-10°C (kJ/m2)					93.3	39.3
Desviación Estándar (KJ/m2)					4.8	3.1
Desviación Estándar (%)					5.1	7.9
Charpy @ -20 °C (kJ/m2)	42	16.9	15.1	10.3	77.3	24.5
Desviación Estándar (kJ/m2)	2.5	1.3	0.5	0.4	6.1	1.6
Desviación Estándar (%)	5.9	7.7	3.3	3.9	7.9	6.5
Charpy @ -30 °C (kJ/m2)					68.4	21
Desviación Estándar (kJ/m2)					1.7	4.5
Desviación Estándar (%)					2.5	21.4
Charpy @ -40 °C (kJ/m2)	8	8.5	9.9	8	64.1	13.2
Desviación Estándar (kJ/m2)	1.1	1.9	0.5	1	3.9	0.7
Desviación Estándar (%)	13.8	22.3	5.1	12.5	6.1	5.3

Prueba de impacto Charpy, ISO 179. *Las muestras se compusieron previamente con negro. Nota: compuesto con 7% de mezcla madre negra en las muestras naturales para la preparación de la muestra. Contenido de carbón final: 2-2.5 % en peso.

Las cifras para el impacto Charpy de los especímenes de prueba formados a partir de la composición de la invención eran superiores en 60% o más, cuando se comparan a aquellos de una resina HDPE típica, en todo el rango de temperatura estudiado. Los resultados se muestran en la Figura 33, en la cual el

Lo que se reivindica es:

Reivindicación 1: Una composición, que contiene una mezcla, en donde dicha mezcla contiene un interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, y

en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal, con base en etileno, con ramificaciones heterogéneas o con ramificaciones homogéneas, y tiene una densidad de 0.922 g/cc a 0.929 g/cc, y un índice de fusión de carga alta (I21) de 0.2g/10min a 1.0g/10min; y

en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal, con base en etileno, con ramificaciones heterogéneas o con ramificaciones homogéneas, y tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,955 g/cc, y un índice de fusión (I2) de 0,6g/10min a 50g/10min; y

en donde la mezcla tiene un pico único en un perfil ATREF el cual eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio (CMv) menor que -0,0032 en la gráfica log(Mv calculado) en función de la temperatura de elución, dicho CMv calculado en el rango de temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en donde Mv es la viscosidad para el peso molecular promedio.

372

Reivindicación 2: La composición de la Reivindicación 1, en donde el interpolímero de etileno, de alto peso molecular, tiene una densidad de 0.9229 g/cc a 0.9271 g/cc.

Reivindicación 3: La composición de la reivindicación 1, en donde el CMv es menor que -0.0036.

Reivindicación 4: La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene una densidad de 0.930 g/cc a 0.945 g/cc.

Reivindicación 5: La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno está presente en una cantidad del 45 al 55% en peso, con base en la suma de los pesos del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno.

Reivindicación 6: La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene un índice de fusión, I2, de 0.05 g/10min a 0.5 g/10min.

Reivindicación 7: La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene una relación I21/I2 de 30 a 80.

Reivindicación 8: La composición de la reivindicación 1, en donde la mezcla es una mezcla in-situ.

Reivindicación 9: La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con ramificaciones heterogéneas.

373

Reivindicación 10: La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con ramificaciones heterogéneas.

Reivindicación 11: La composición de la reivindicación 1, en donde la mezcla tiene menos de 0.5 vinilos/1000carbonos.

Reivindicación 12: La composición de la reivindicación 1, en donde el componente de alto peso molecular tiene un valor g´ de uno o mayor.

Reivindicación 13: La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero etileno/α-olefina.

Reivindicación 14: La composición de la reivindicación 13, en donde el α-olefina se selecciona del grupo que consta de α-olefinas C3 a C10.

Reivindicación 15: La composición de la reivindicación 14, en donde el α-olefina se selecciona del grupo que consta de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno.

Reivindicación 16: La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero etileno/α-olefina.

Reivindicación 17: La composición de la reivindicación 16, en donde el α-olefina se selecciona del grupo que consiste en α-olefinas C3 a C10.

Reivindicación 18: La composición de la reivindicación 17, en donde el α-olefina se selecciona del grupo que consta de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno.

Reivindicación 19: La composición de la reivindicación 1, que contiene además uno o más aditivos.

Reivindicación 20: La composición de la reivindicación 19, en donde uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consta de aminas con impedimento, fenoles con impedimento, desactivadores de metales, absorbentes de UV, fosfitos, neutralizadores de ácido, ayudas para el proceso, y combinaciones de estos.

Reivindicación 21: La composición de la reivindicación 19, en donde uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consta de Cyasorb 3529, Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox MD1024, Irgafos 168, Estearato de calcio, Dynamar FX5911, y combinaciones de estos.

Reivindicación 22: La composición de la reivindicación 19, en donde uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consta de Cyasorb 3529, Irganox 1010, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox MD1024, Doverphos 9228, Estearato de calcio, Dynamar FX5911, y combinaciones de estos.

Reivindicación 23: La composición de la reivindicación 19, en donde uno o más aditivos se selecciona del grupo que consta de UV N30, Irganox 1330, Doverphos 9228, Irganox MD1024, HO3, Estearato de calcio, Dynamar FX5911, y combinaciones de estos.

Reivindicación 24: Un artículo que contiene por lo menos un componente formado a partir de la composición de la Reivindicación 1.

Reivindicación 25: El artículo de la Reivindicación 24, en donde el artículo tiene un Impacto Charpy, a 23°C, mayor que, o igual a, 80 kJ/m^2, según determinación por ISO 197 (versión 2000).

Reivindicación 26: El artículo de la Reivindicación 24, en donde el artículo cumple con todos los requisitos de CSA Z245.1, y tiene un impacto Charpy, a 23°C, mayor que, o igual a, 80 kJ/m^2, según determinación por ISO 179 (versión 2000).

Reivindicación 27: El artículo de la Reivindicación 24, en donde el artículo es un artículo moldeado por soplado.

Reivindicación 28: El artículo de la Reivindicación 24, en donde el artículo es un artículo moldeado por inyección.

Reivindicación 29: El artículo de la Reivindicación 24, en donde el artículo es una geomembrana.

Reivindicación 30: El artículo de la Reivindicación 24, en donde el artículo tiene un PENT mayor que 1000 horas.

Reivindicación 31: El artículo de la Reivindicación 24, en donde el artículo tiene un PENT mayor que 3000 horas.

Reivindicación 32: El artículo de la Reivindicación 24, en donde el artículo tiene un PENT mayor que 5000 horas.

Reivindicación 33: El artículo de la Reivindicación 24, en donde el artículo tiene un PENT mayor que 9000 horas.

Reivindicación 34: Un tubo que contiene al menos un componente formado a partir de la composición de la Reivindicación 1.

Reivindicación 35: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo es un tubo SDR11 de 8 pulgadas, dimensionado de acuerdo con ASTM D-2513-07, y tiene una temperatura crítica de propagación rápida de grietas, Tc, menor que 0°C, a una presión interna de 6 bar, de acuerdo con el método ISO 13477.

Reivindicación 36: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo es un tubo SDR11 de 8 pulgadas, dimensionado de acuerdo con ASTM D-2513-07, y tiene una temperatura crítica de propagación rápida de grietas, Tc, menor que 5°C, a una presión interna de 6 bar, de acuerdo con el método ISO 13477.

Reivindicación 37: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo tiene un valor Ra promedio para perfilometría perpendicular menor que 10.

Reivindicación 38: El tubo de la Reivindicación 37, en donde el tubo tiene un valor Ra promedio para perfilometría paralela menor que 10.

Reivindicación 39: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo tiene un Desempeño en Estallido a 60°C que cumple con la base de diseño hidrostático de 1000 psi, de acuerdo con ASTM D-2837-04.

Reivindicación 40: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo tiene un Desempeño en Estallido a 60°C que cumple con la base de diseño hidrostático de 1000 psi, de acuerdo con ASTM D-2837-04 y en donde el tubo pasa el protocolo de validación de la prueba primaria para estallido a 60°C según PPI TR#3,

sección F.4.1.2 (versión 2003), y ha mantenido el desempeño en estallido a 90°C y esfuerzo de anillo de 690 psi, por más de 3800 horas, sin presentar falla.

Reivindicación 41: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo está coloreado con uno o más colores seleccionados del grupo que consta de blanco, amarillo, naranja, marrón y negro.

Reivindicación 42: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo está coloreado de negro con marcas amarillas, o con una o más franjas color marrón.

Reivindicación 43: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo es un tubo para "uso doméstico"

Reivindicación 44: El tubo de la Reivindicación 43, en donde el tubo se usa para propósitos de plomería.

Reivindicación 45: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo es un tubo para gas natural.

Reivindicación 46: El tubo de la Reivindicación 45, en donde el tubo está coloreado con por lo menos un color del grupo que consta de blanco, amarillo, naranja, marrón o negro con franjas amarillas, naranja o marrón, y combinaciones de estas.

Reivindicación 47: El tubo de la Reivindicación 34, en donde el tubo es un tubo SDR11 de 8 pulgadas, dimensionado de acuerdo con ASTM D-2513-07, y tiene una temperatura crítica de propagación rápida de grietas, Tc, menor que 0°C, a una presión interna de 6 bar, de acuerdo con el método ISO 13477, y en donde el tubo tiene un Desempeño en Estallido a 60°C que cumple con la base de diseño hidrostático de 1000 psi, de

acuerdo con ASTM D-2837-04 y en donde el tubo pasa el protocolo de validación de la prueba primaria para estallido a 60°C según PPI TR#3, sección F.4.1.2 (versión 2003), y ha mantenido el desempeño en estallido a 90°C y esfuerzo de anillo de 690 psi, por más de 3800 horas, sin presentar falla.

Reivindicación 48: Un recubrimiento obtenido a partir de la composición de cualquiera de las Reivindicaciones 1 - 23.

Reivindicación 49: El recubrimiento de la Reivindicación 48, en donde el recubrimiento es un recubrimiento para tubería.

Reivindicación 50: El recubrimiento de la reivindicación 49, en donde el recubrimiento es un acabado final para tubería de acero.

Reivindicación 51: El recubrimiento de la Reivindicación 48, en donde la composición tiene un Impacto Charpy, a 23°C, mayor que, o igual a, 80 kJ/m^2, según determinación por ISO 179 (versión 2000).

Reivindicación 52: El recubrimiento de la Reivindicación 48, en donde la composición tiene un Impacto Charpy, a 0°C, mayor que, o igual a, 70 kJ/m^2, según determinación por ISO 179 (versión 2000).

Reivindicación 53: El recubrimiento de la Reivindicación 48 en donde la composición tiene un Impacto Charpy, a -20°C, mayor que, o igual a, 50 kJ/m^2, según determinación por ISO 179 (versión 2000).

Reivindicación 54: El recubrimiento de la Reivindicación 48, en donde la composición tiene un Impacto Charpy, a -40°C, mayor

379

que, o igual a, 20 kJ/m^2, según determinación por ISO 179 (versión 2000).

Reivindicación 55: Un método para preparar una composición, que contiene una mezcla, en donde dicha mezcla contiene un interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, comprendiendo dicho método:

a) polimerización ya sea del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno o del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno en un primer reactor, en presencia de un sistema de catalizador Ziegler-Natta, para formar un primer producto interpolímero;

b) transferencia del primer producto interpolímero a otro reactor; y

c) polimerización, en el otro reactor, del interpolímero con base en etileno que no fue producido en el primer reactor, en presencia del sistema de catalizador Ziegler-Natta; y en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con base en etileno con ramificaciones heterogéneas, y tiene una densidad de 0.922 g/cc a 0.929 g/cc, y un índice de fusión de carga alta (I21) de 0.2g/10min a 1.0g/10min; y

en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con base en etileno con ramificaciones heterogéneas, y tiene una densidad de 0.940 g/cc a 0.955 g/cc, y un índice de fusión (I2) de 6g/10min a 50g/10min; y

en donde la mezcla tiene un pico único en un perfil ATREF el cual eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio (CMv) menor que -0,0032 en la gráfica log(Mv calculado) en función de la temperatura de elución, dicho CMv calculado en el rango de temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en donde Mv es la viscosidad para el peso molecular promedio.

Reivindicación 56: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización tiene lugar en por lo menos dos reactores.

Reivindicación 57: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización tiene lugar en dos reactores.

Reivindicación 58: El método de la Reivindicación 55, en donde por lo menos un reactor es un reactor en fase gaseosa.

Reivindicación 59: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno deviene en una polimerización en fase gaseosa.

Reivindicación 60: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno deviene en una polimerización en suspensión.

Reivindicación 61: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene lugar cada una en un reactor de fase gaseosa y en donde los reactores se operan en serie.

381

Reivindicación 62: El método de la Reivindicación 61, en donde no se añade catalizador al segundo reactor.

Reivindicación 63: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno deviene en una combinación de polimerización en fase gaseosa/suspensión.

Reivindicación 64: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene lugar en presencia de un catalizador Ziegler/Natta.

Reivindicación 65: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene lugar en presencia de un catalizador de metaloceno.

Reivindicación 66: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y/o el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno tiene lugar en presencia de un compuesto metálico seleccionado del grupo que consta de compuesto metálico de vanadio, compuesto metálico de zirconio, compuesto metálico de hafnio y compuesto metálico de titanio.

Reivindicación 67: El método de la Reivindicación 55, en donde la polimerización en fase gaseosa tiene lugar en presencia de un agente condensador inducido, y en donde el punto de rocío

382

del gas del ciclo es menor que la temperatura de entrada del gas del reciclo.

Reivindicación 68: El método de la Reivindicación 67, en donde el agente condensador inducido es isopentano o hexano.

Reivindicación 69: Un método para preparar la composición de la Reivindicación 1, consistiendo dicho método en la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno en un reactor, y en presencia de dos sistemas catalizadores Ziegler-Natta.

Reivindicación 70: Un método para prepara la composición de la Reivindicación 1, comprendiendo dicho método:

a) la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno en un primer reactor, y en presencia de dos sistemas de catalizador Ziegler-Natta, para formar un primer producto interpolímero;

b) la transferencia del primer producto interpolímero a un segundo reactor; y

c) la polimerización adicional del primer producto polímero en el segundo reactor.

Reivindicación 71: Un método para preparar la composición de la reivindicación 1, consistiendo dicho método en:

a) la polimerización del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno o del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno en un primer reactor y

en presencia de un primer sistema de catalizador Ziegler-Natta, para formar un primer producto polímero;

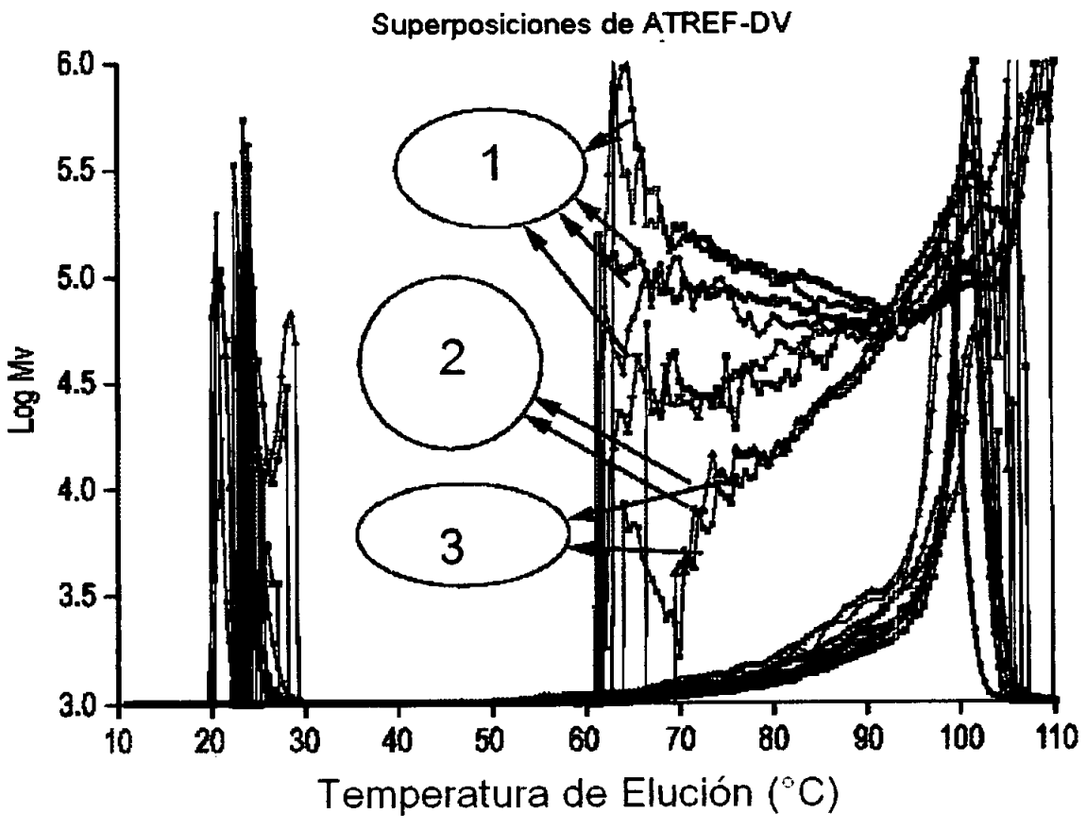
b) la transferencia del primer producto polímero a un segundo reactor; y

c) la polimerización, en el segundo reactor, del interpolímero con base en etileno que no se produjo en el primer reactor, en presencia de un segundo sistema catalizador Ziegler-Natta.

384

5

FIG. 1

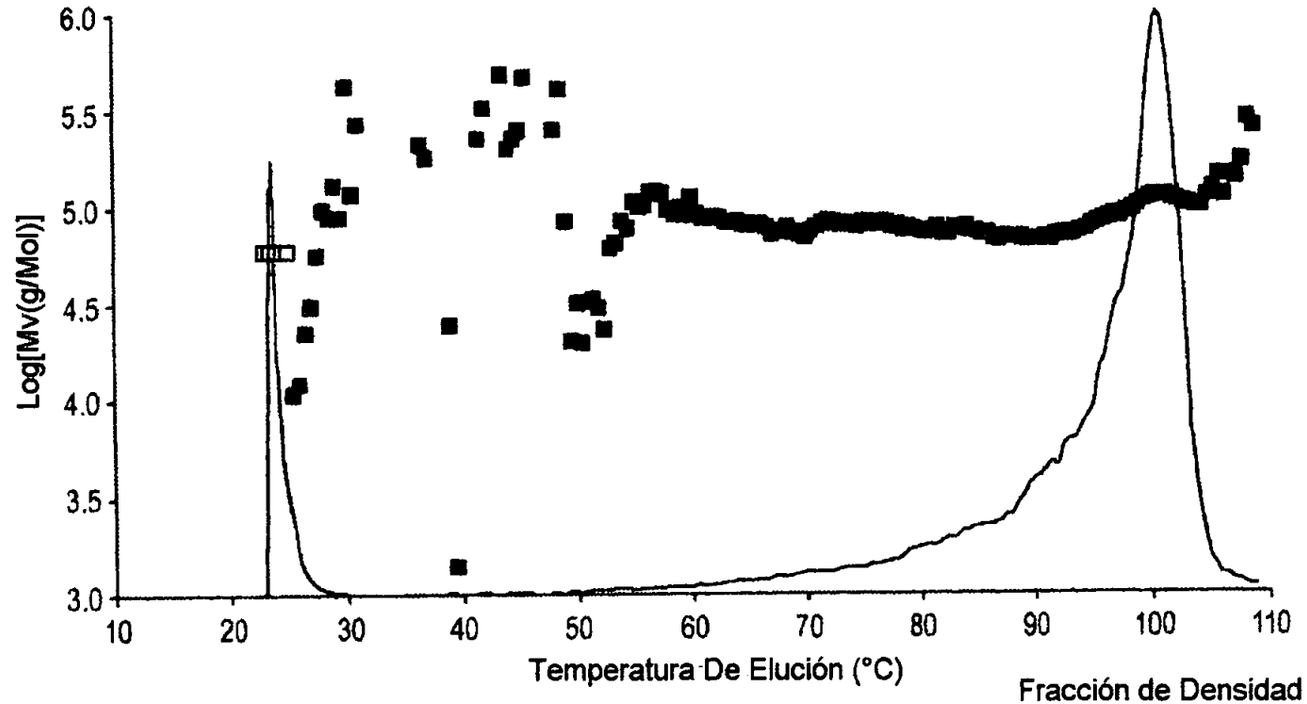


1- Cumple con los estándares para estallidos
2- No cumple con los estándares para estallidos
3- Muestra de la competencia

10

FIG. 2

Muestra 1513

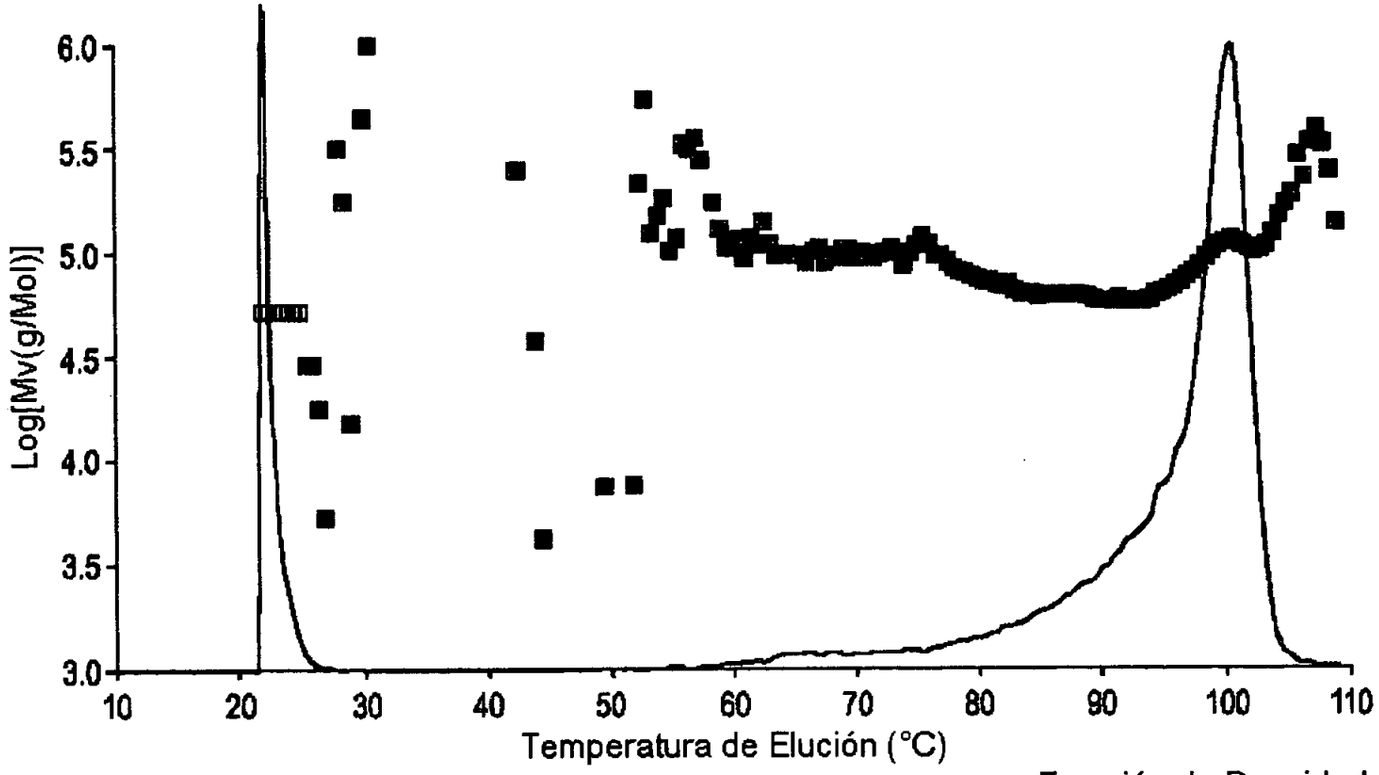


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 59,223
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 75.2%
Temperatura Min. = 86.0°C
Purga = 10.9%
Promedio Mv = 89,540
Mv De SCB = 93,249

FIG. 3

Muestra 1514

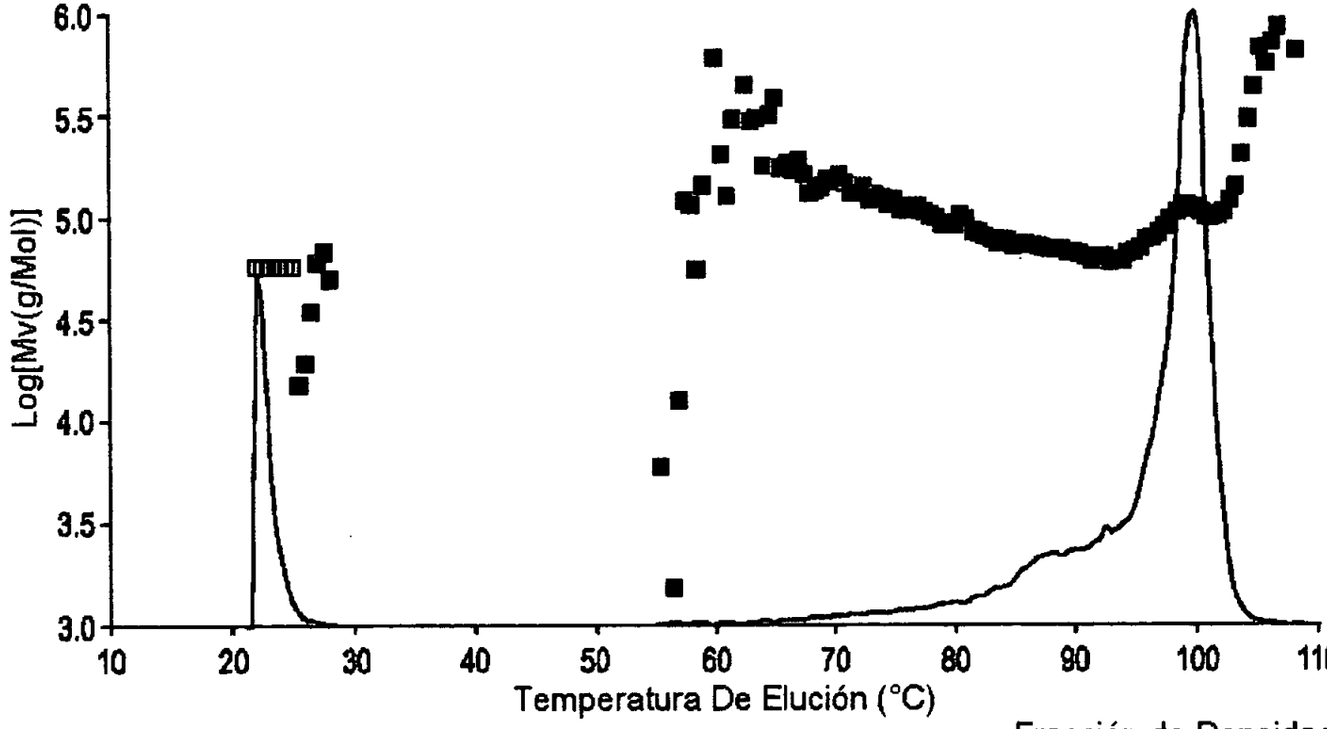


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 52,362
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 76.3%
Temperatura Min. = 86.0°C
Purga = 12.1%
Promedio Mv = 87,380
Mv De SCB = 92,200

FIG. 4

Muestra 1515

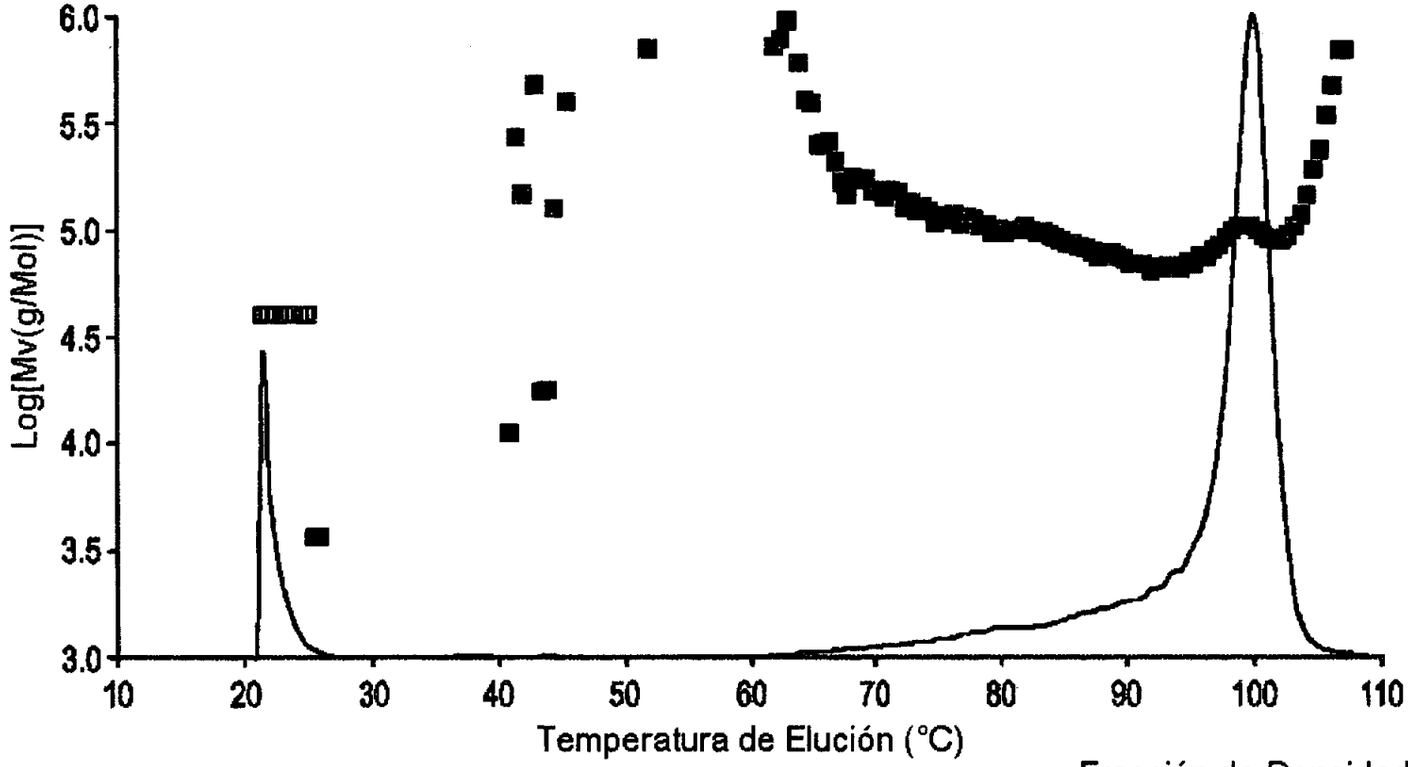


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 57,004
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 78.2%
Temperatura Min. = 86.1°C
Purga = 12.1%
Promedio Mv = 92,508
Mv De SCB = 97,359

FIG. 5

Muestra 1516



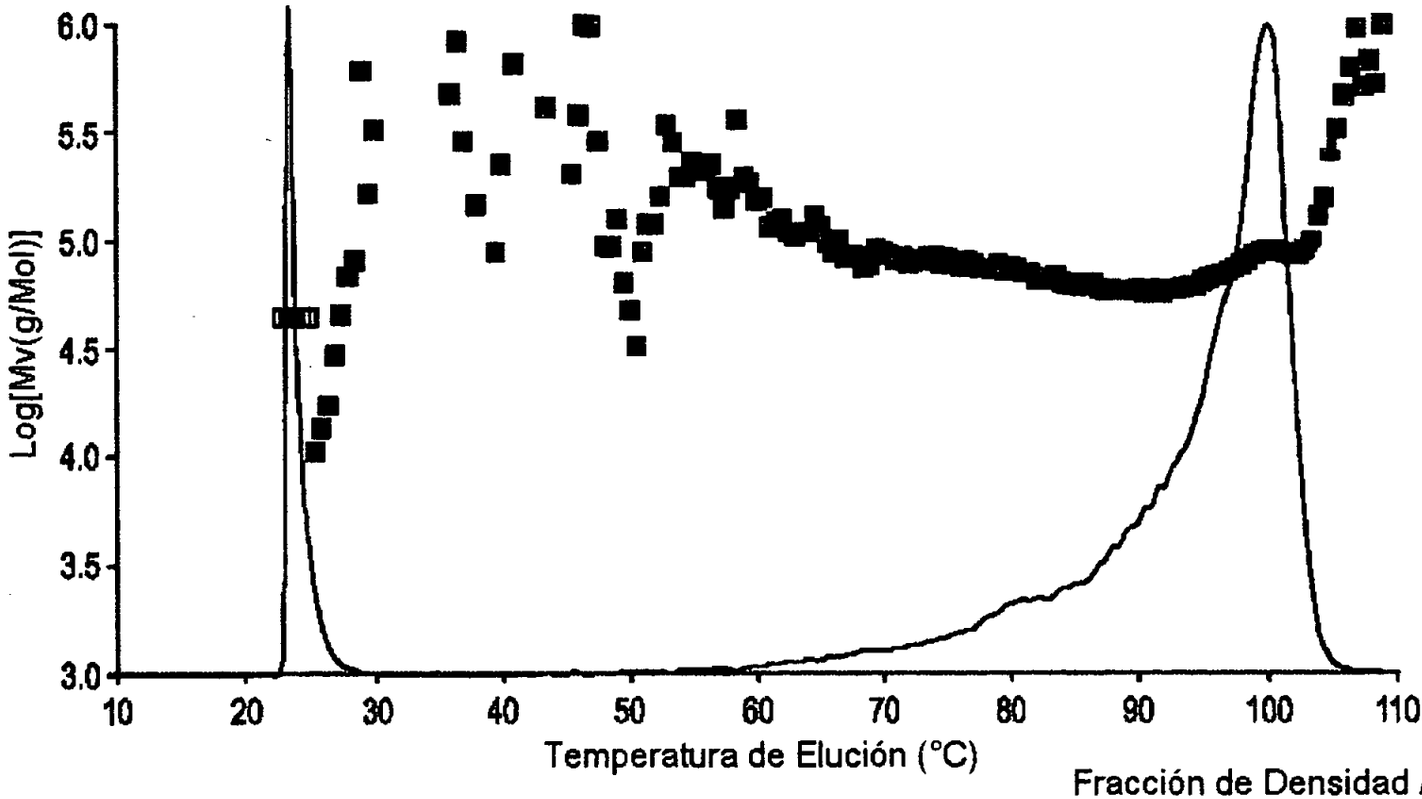
- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 39,936
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 80.9%
Temperatura Min. = 86.1°C
Purga = 8.8%
Promedio Mv = 93,434
Mv De SCB = 98,596

389

FIG. 6

Muestra 1517



■ Viscosidad del Peso Molecular Promedio

▫ Mv de Purga = 44,738

— Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 72.5%

Temperatura Min. = 86.1°C

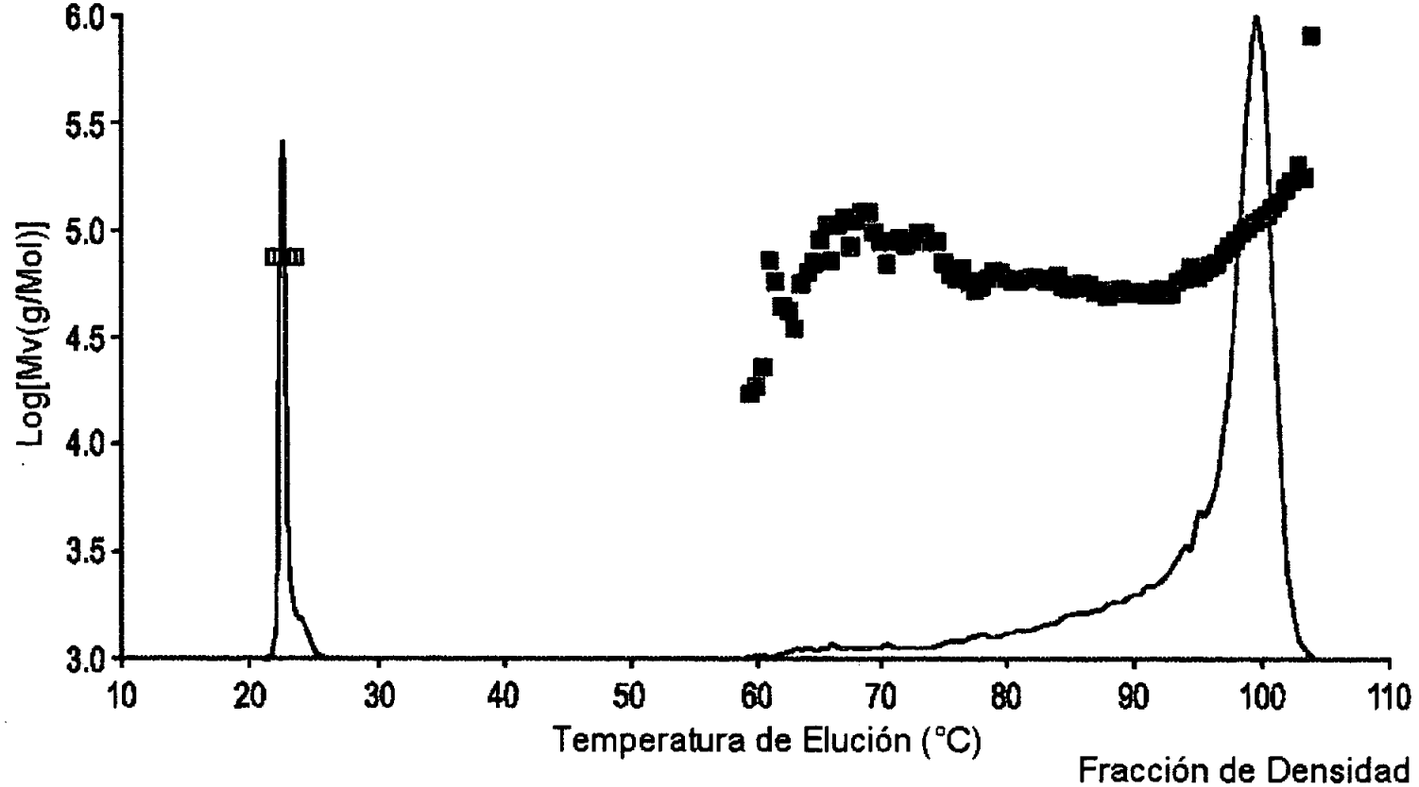
Purga = 11.9%

Promedio Mv = 75,803

Mv De SCB = 79,999

FIG. 7

Muestra 1922



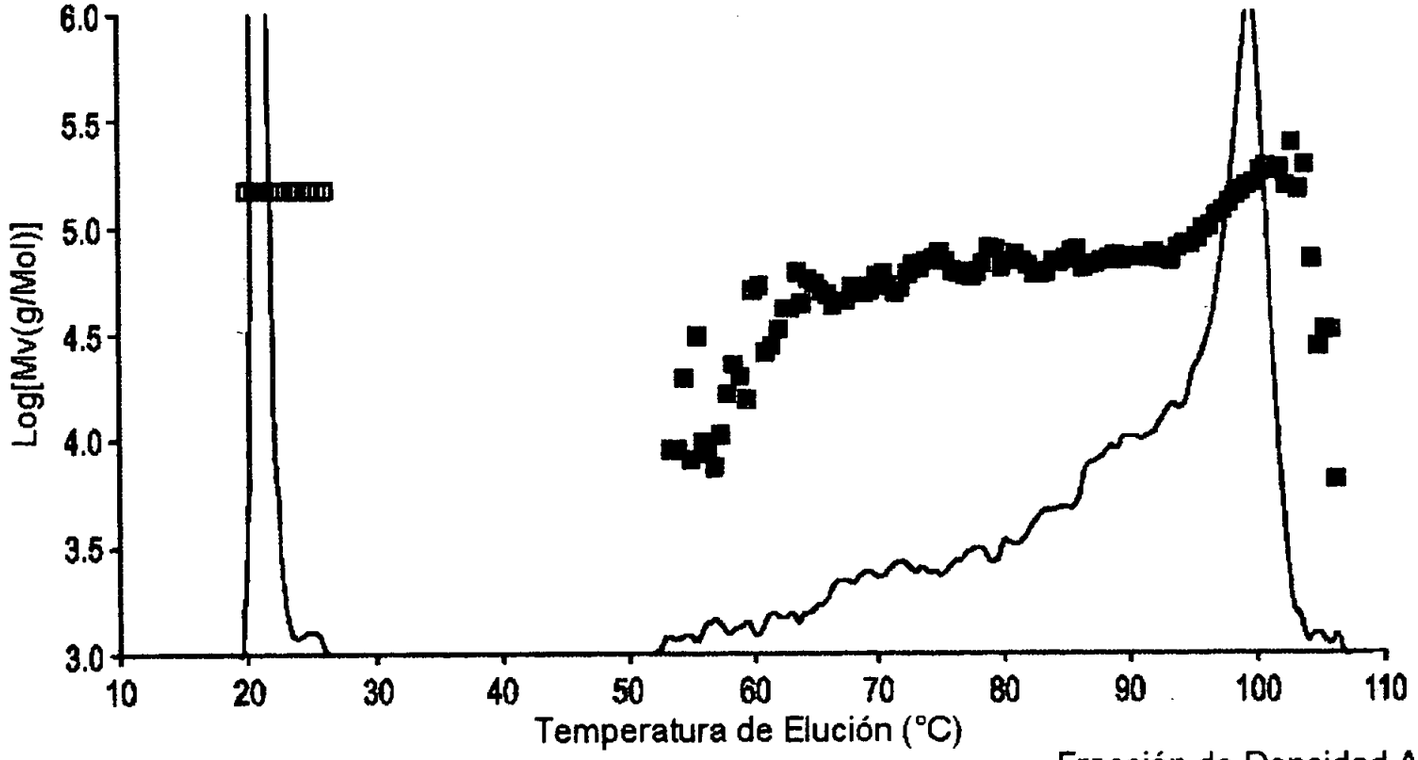
- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 74,334
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 77.0%
Temperatura Min. = 86.1°C
Purga = 12.0%
Promedio Mv = 88,621
Mv De SCB = 90,569

390

FIG. 8

Muestra C453



■ Viscosidad del Peso Molecular Promedio

▫ Mv de Purga = 140,531

— Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 59.2%

Temperatura Min. = 86.0°C

Purga = 23.3%

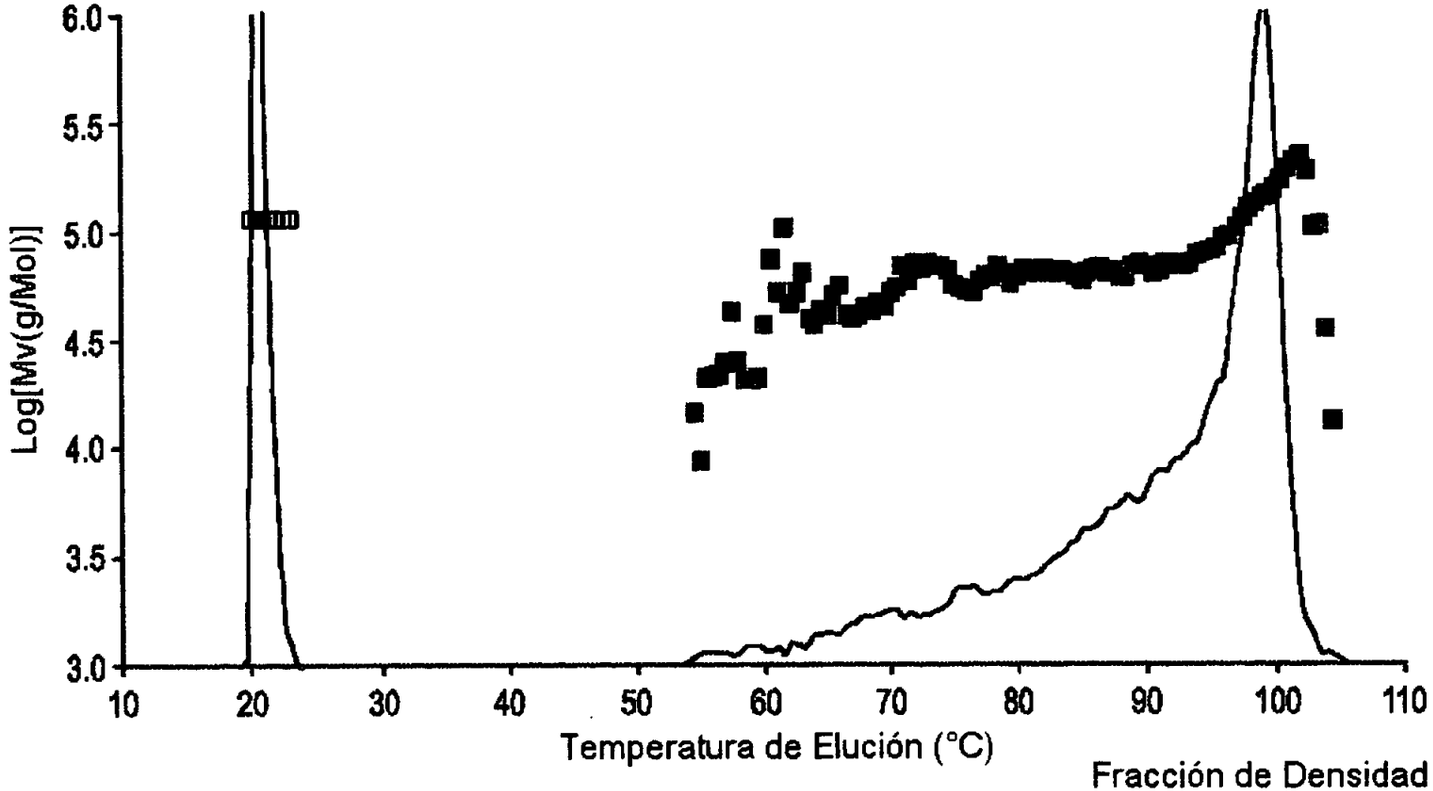
Promedio Mv = 103,596

Mv De SCB = 92,376

391

FIG. 9

Muestra C454



■ Viscosidad del Peso Molecular Promedio

▫ Mv de Purga = 109,153

— Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 59.0%

Temperatura Min. = 86.2°C

Purga = 19.0%

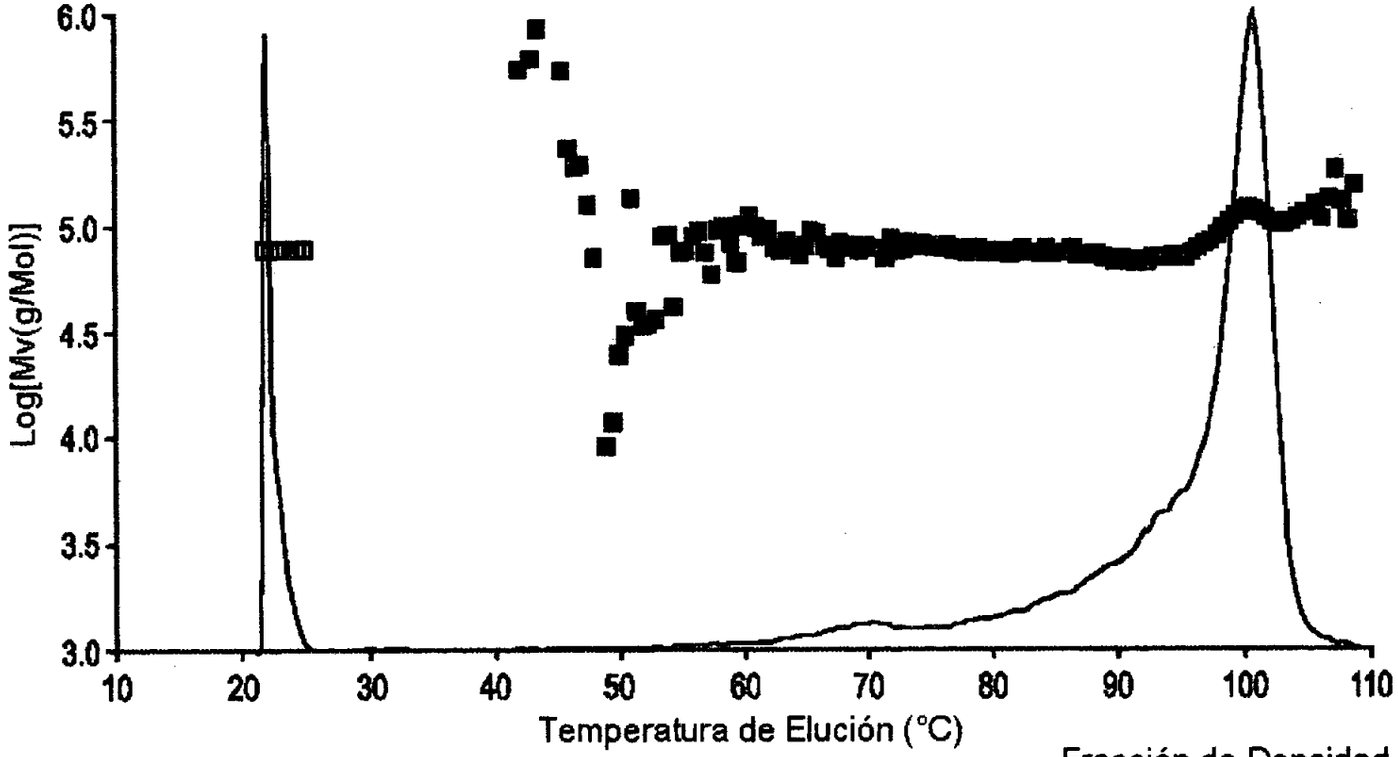
Promedio Mv = 94,376

Mv De SCB = 90,910

392

FIG. 10

Muestra C510



■ Viscosidad del Peso Molecular Promedio

▫ Mv de Purga = 76,650

— Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 76.2%

Temperatura Min. = 86.1°C

Purga = 10.5%

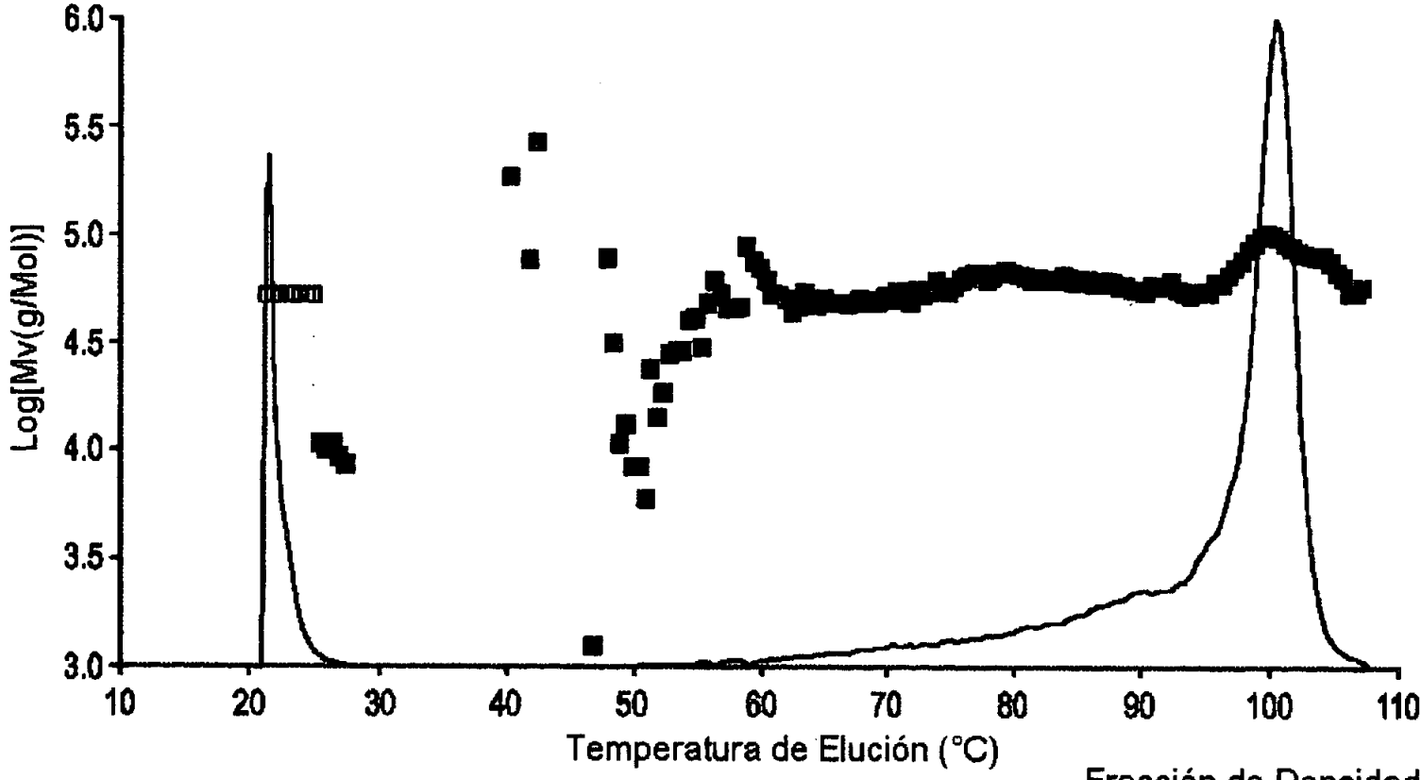
Promedio Mv = 96,582

Mv De SCB = 98,920

393

FIG. 11

Muestra C512



■ Viscosidad del Peso Molecular Promedio

▫ Mv de Purga = 52,026

— Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 73.8%

Temperatura Min. = 86.1°C

Purga = 11.9%

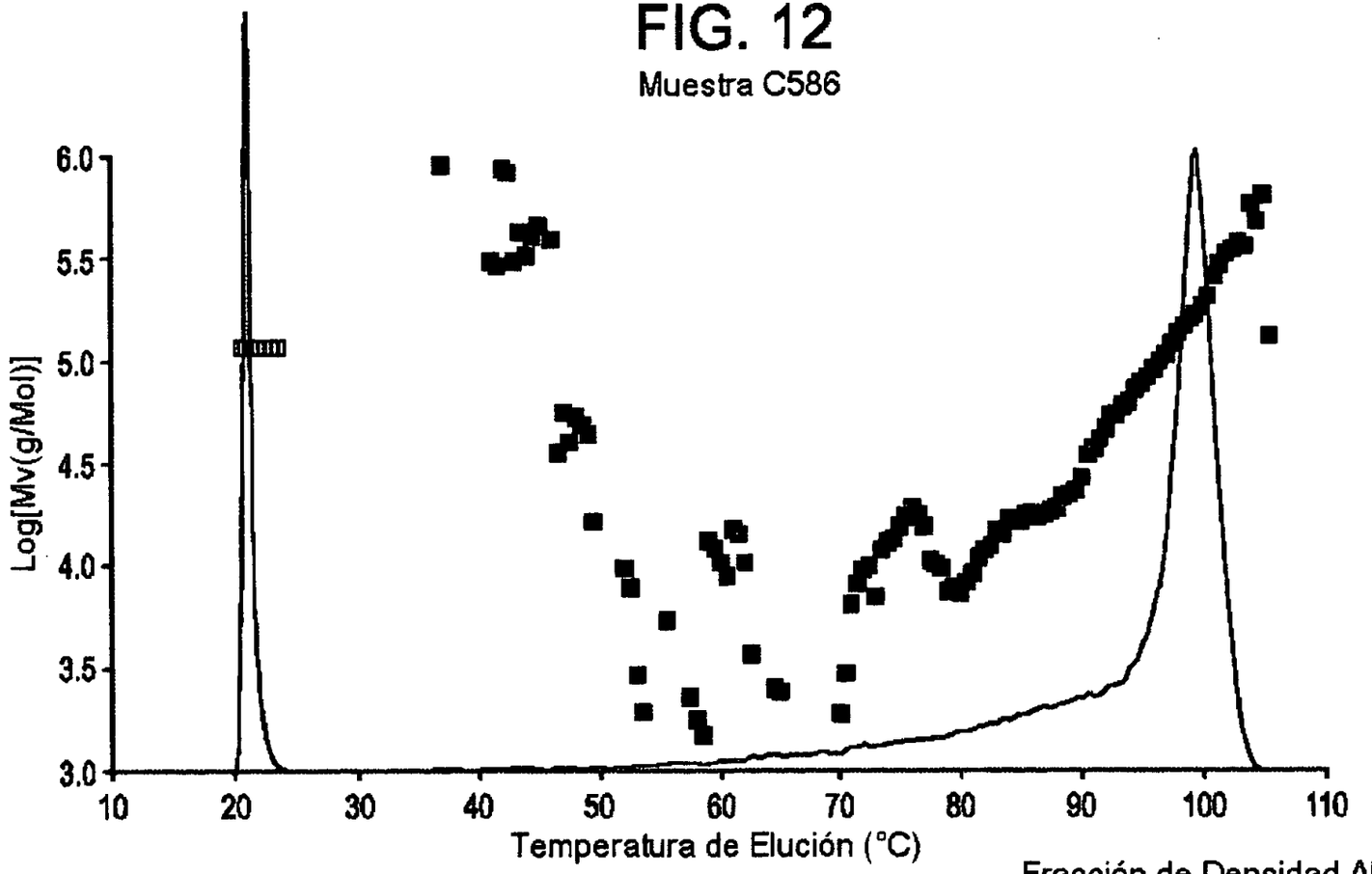
Promedio Mv = 75,602

Mv De SCB = 78,786

394

FIG. 12

Muestra C586



■ Viscosidad del Peso Molecular Promedio

▫ Mv de Purga = 110,086

— Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 68.8%

Temperatura Min. = 86.0°C

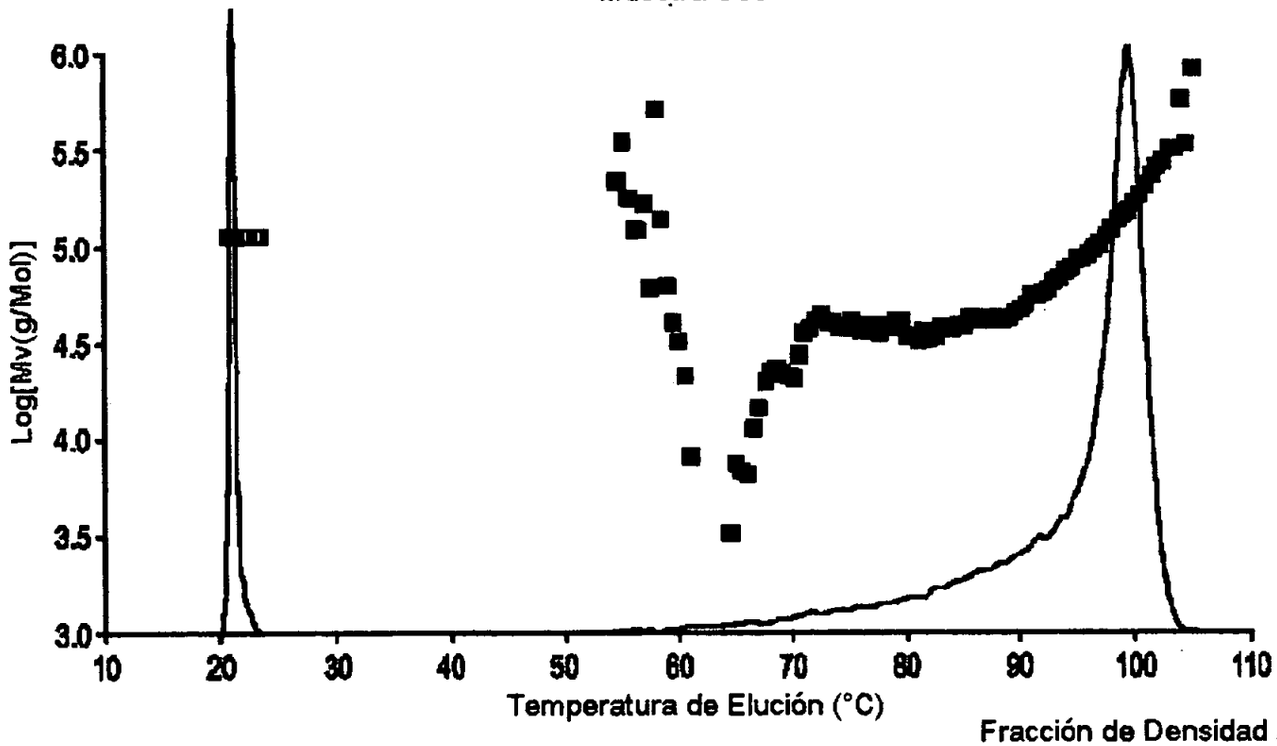
Purga = 15.0%

Promedio Mv = 117,608

Mv De SCB = 118,935

FIG. 13

Muestra C587

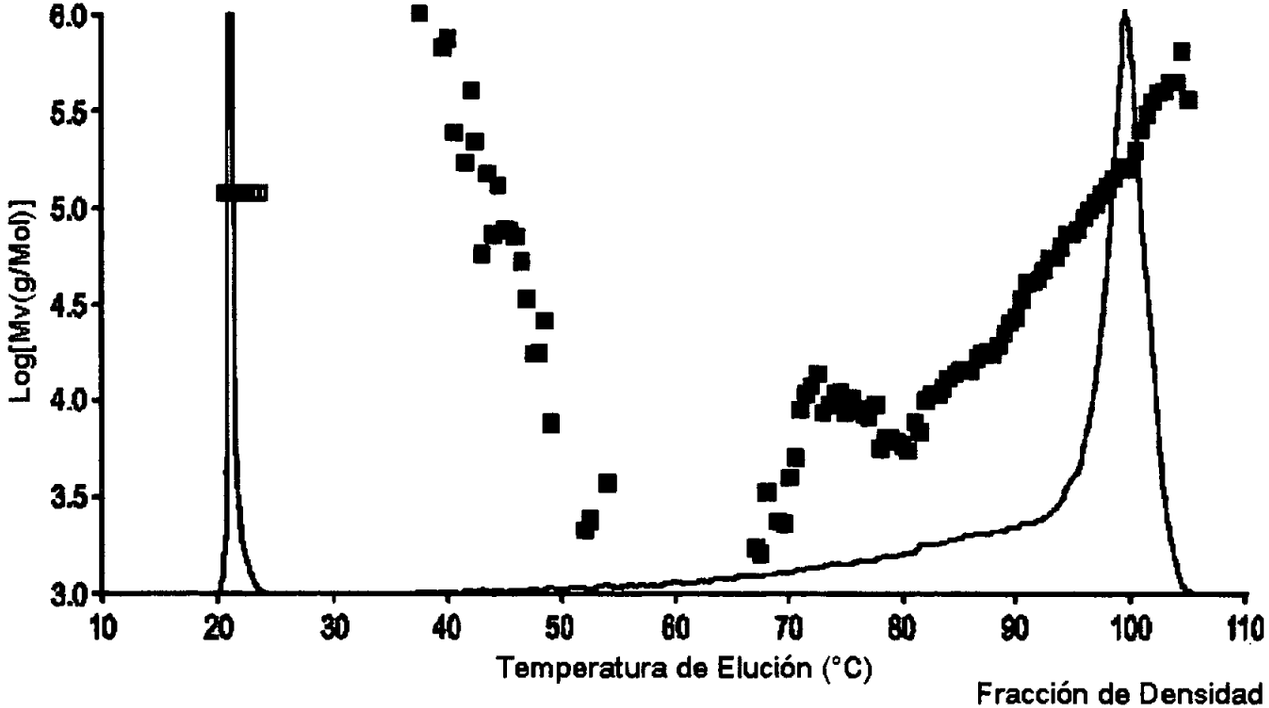


■ Viscosidad del Peso Molecular Promedio
▫ Mv de Purga = 106,484
— Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 72.8%
Temperatura Min. = 86.1°C
Purga = 13.4%
Promedio Mv = 106,552
Mv De SCB = 106,563

FIG. 14

Muestra C588



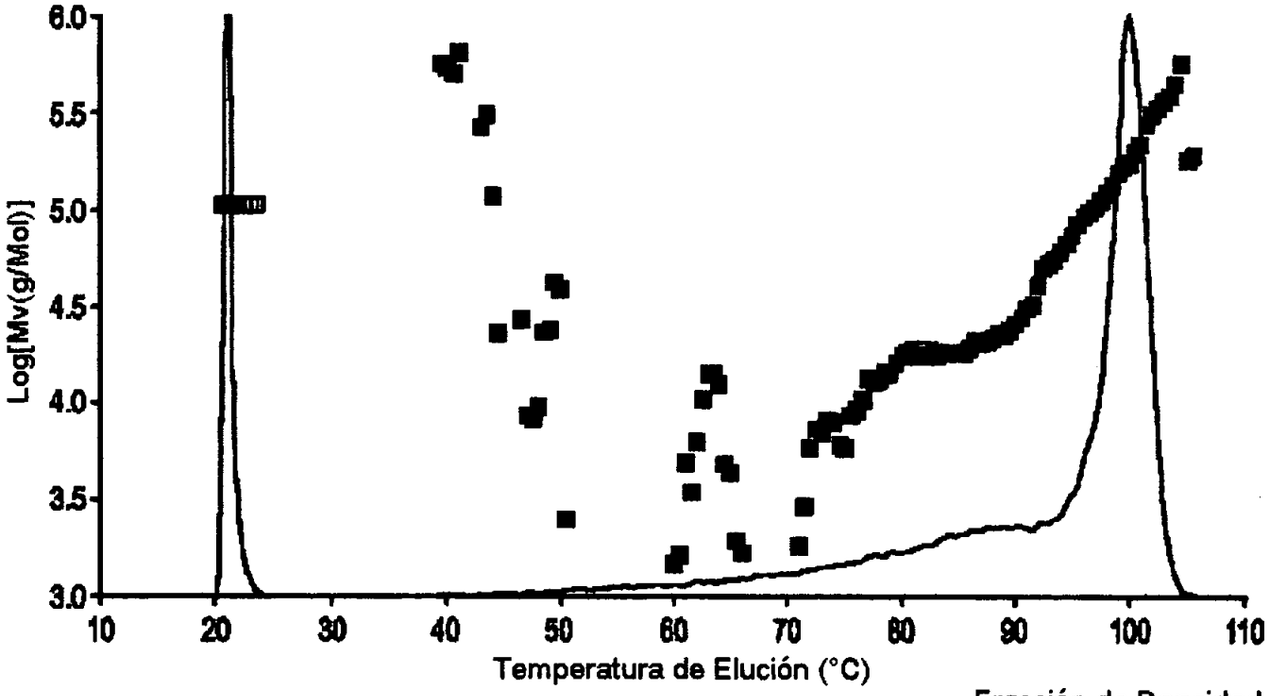
- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 116,470
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 68.2%
Temperatura Min. = 86.0°C
Purga = 13.8%
Promedio Mv = 125,155
Mv De SCB = 126,545

394

FIG. 15

Muestra C589

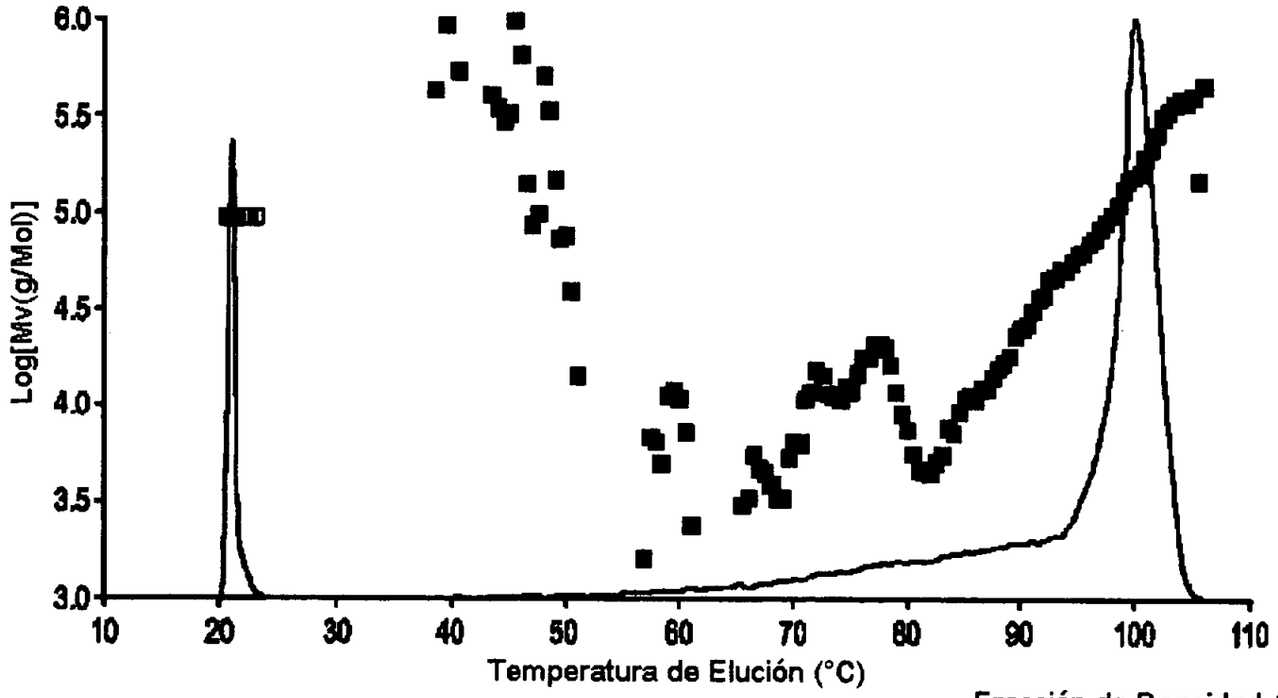


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 102,464
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 66.1%
Temperatura Min. = 86.0°C
Purga = 14.3%
Promedio Mv = 116,623
Mv De SCB = 118,986

FIG. 16

Muestra C590

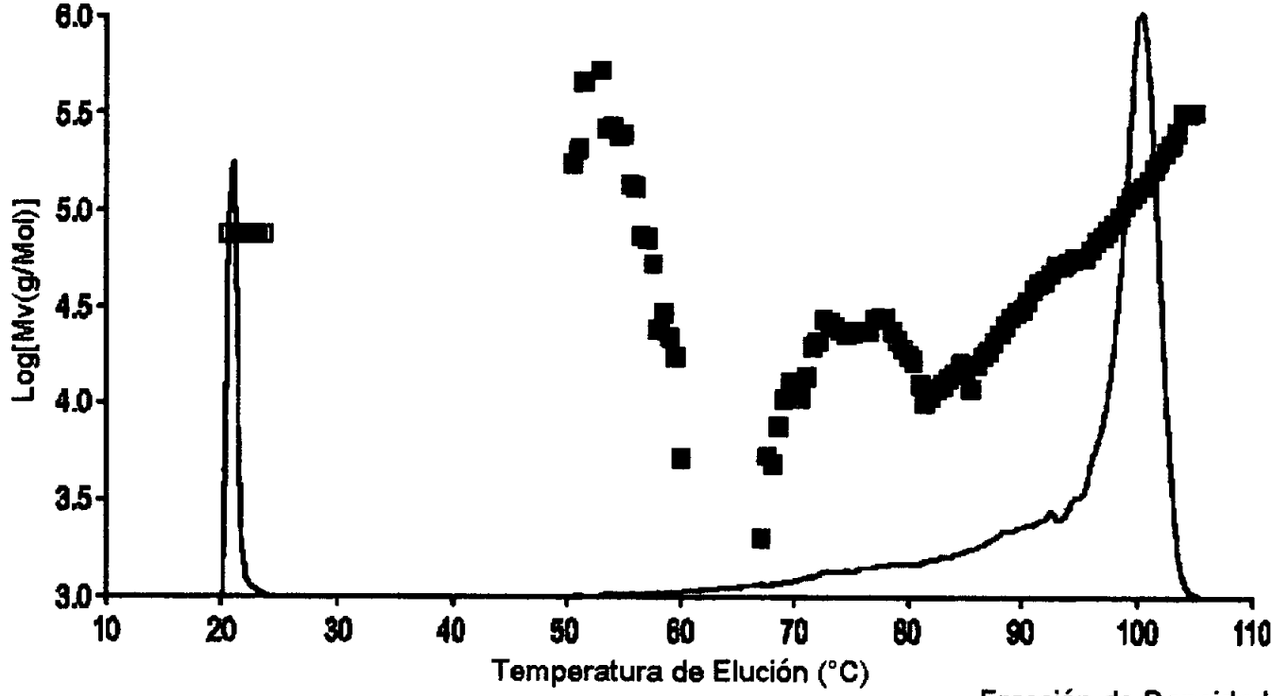


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 92,141
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 71.5%
Temperatura Min. = 86.1°C
Purga = 11.6%
Promedio Mv = 115,821
Mv De SCB = 118,928

FIG. 17

Muestra C591

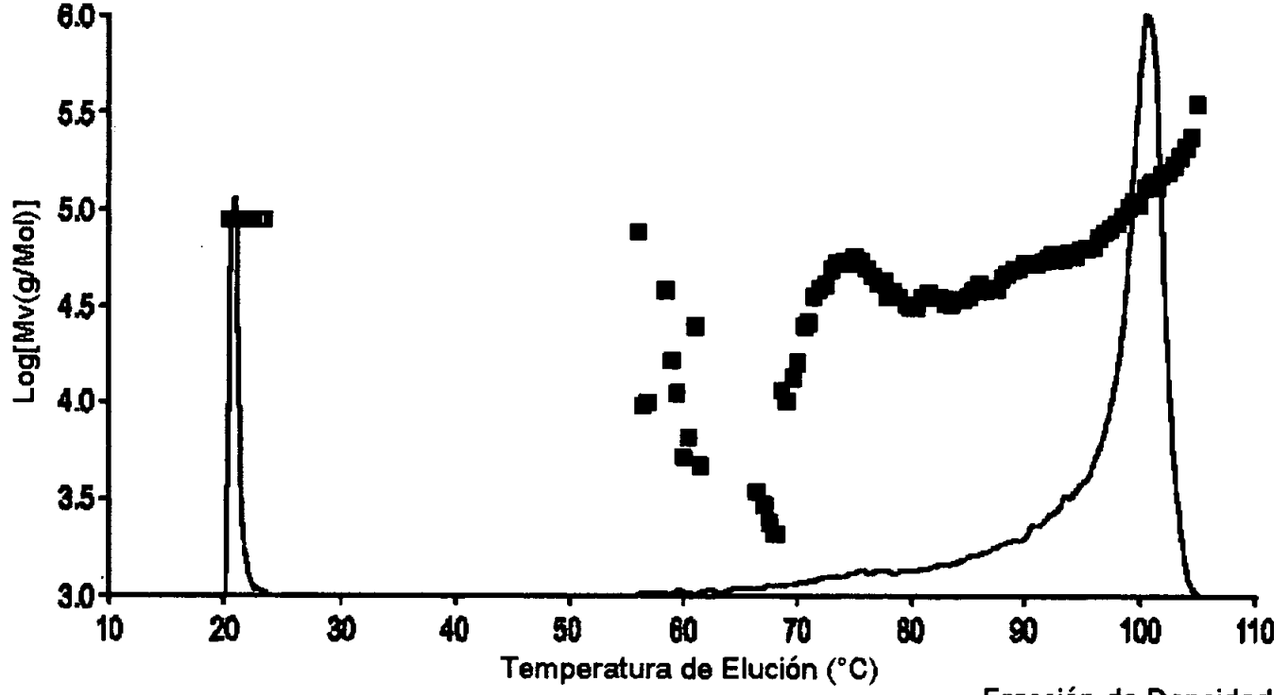


- Viscosidad del Peso Molecuar Promedio
- Mv de Purga = 73084
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 74.7%
Temperatura Min. = 86.1°C
Purga = 10.7%
Promedio Mv = 90,419
Mv De SCB = 92,496

FIG. 18

Muestra C592



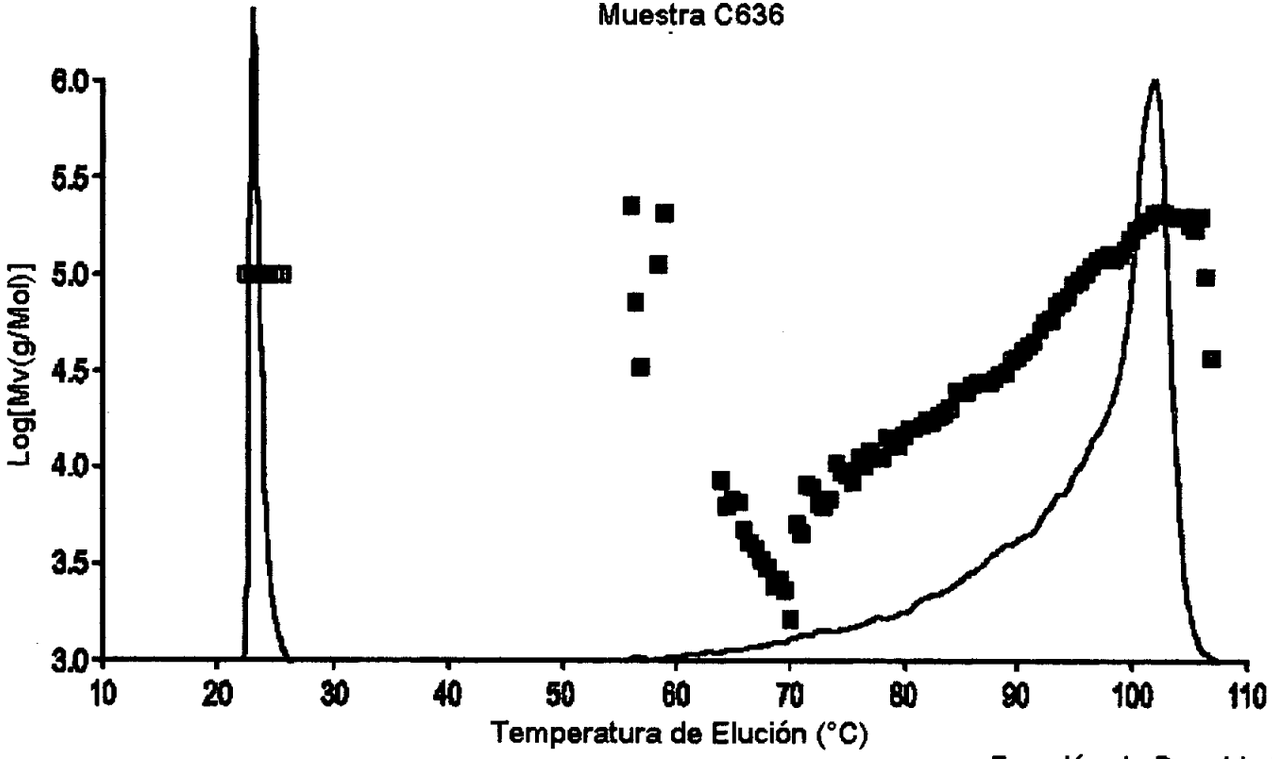
- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 86,842
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 77.0%
Temperatura Min. = 86.3°C
Purga = 10.7%
Promedio Mv = 91,240
Mv De SCB = 91,775

401

FIG. 19

Muestra C636

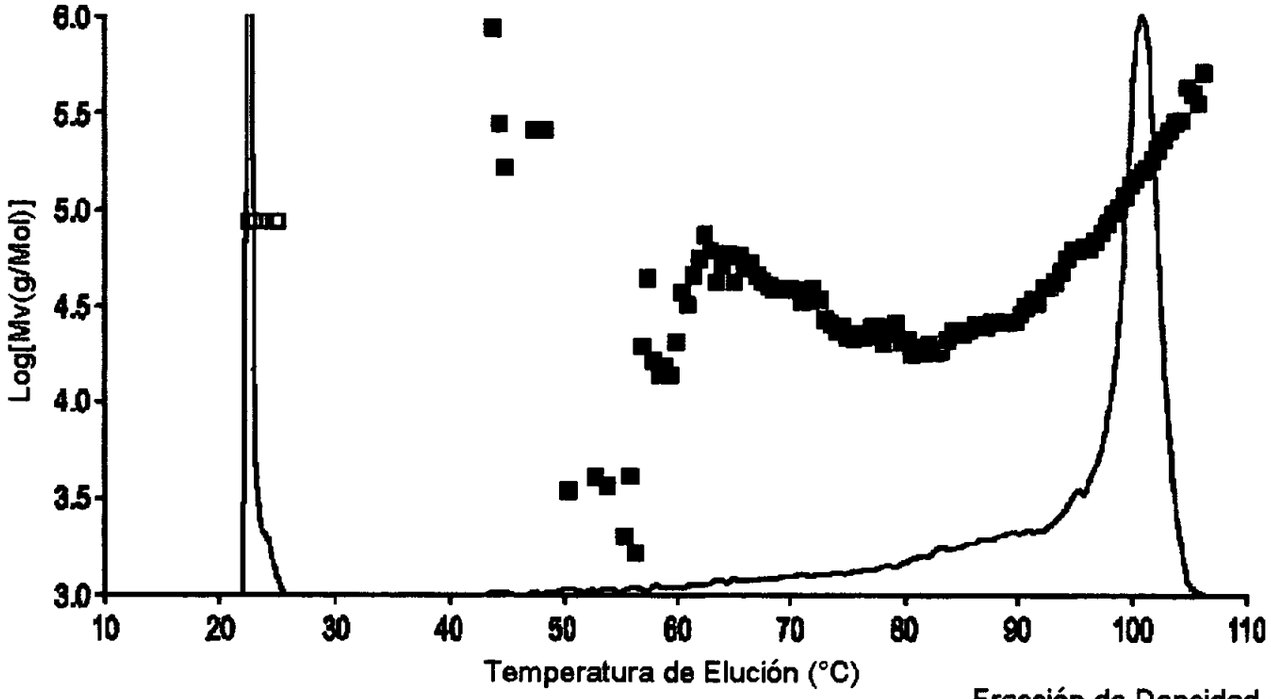


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 97,678
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 73.0%
Temperatura Min. = 86.1°C
Purga = 12.4%
Promedio Mv = 110,384
Mv De SCB = 112,183

FIG. 20

Muestra C916



■ Viscosidad del Peso Molecular Promedio

▫ Mv de Purga = 84,706

— Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 69.2%

Temperatura Min. = 87.1°C

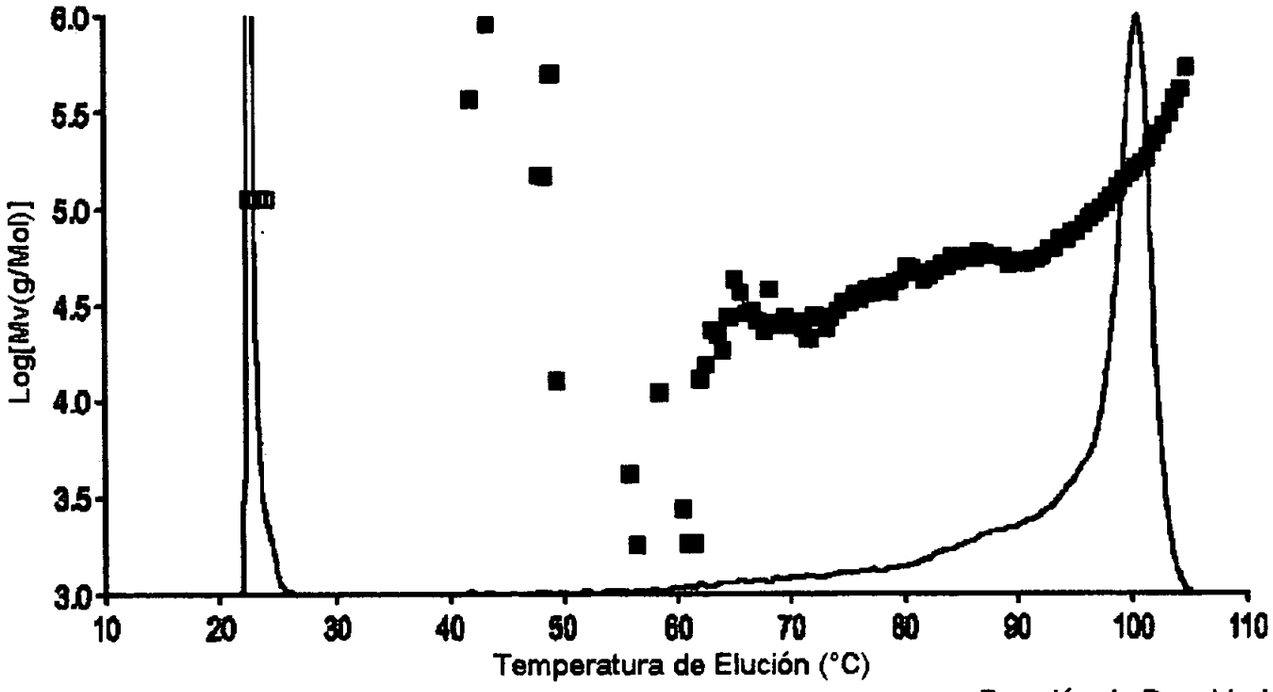
Purga = 13.8%

Promedio Mv = 105,777

Mv De SCB = 109,150

FIG. 21

Muestra C918

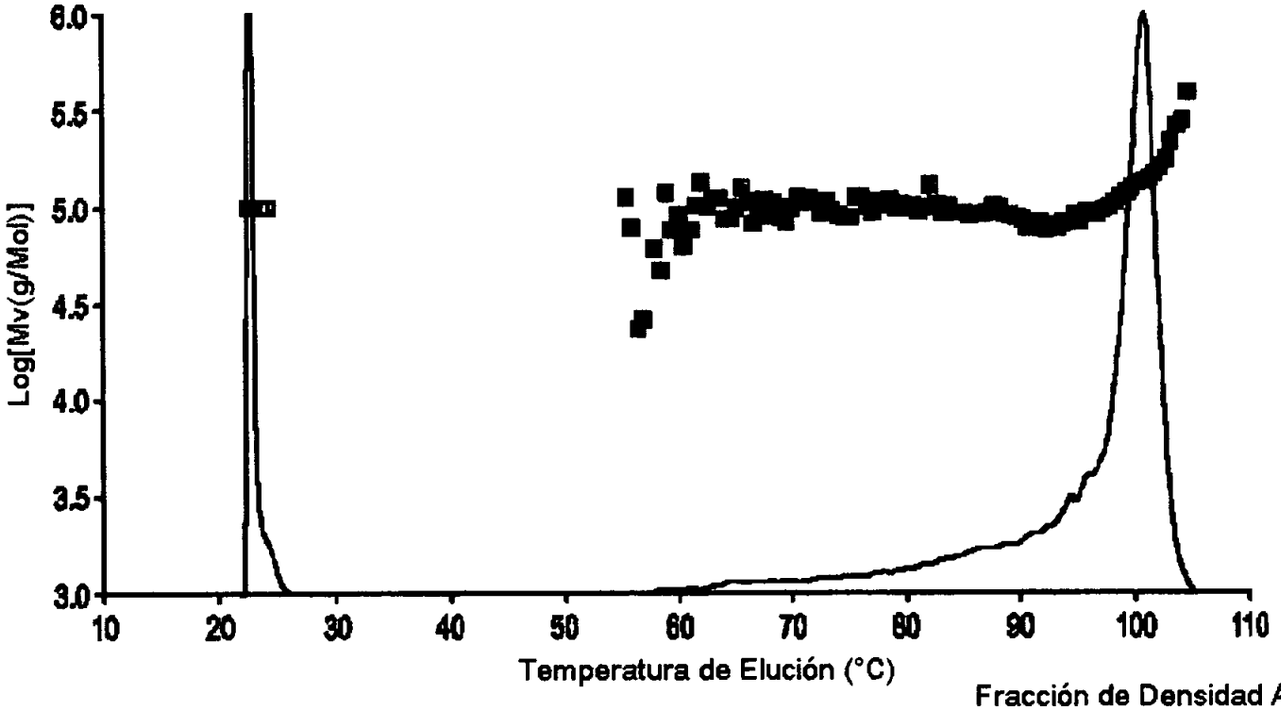


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 112,700
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 68.3%
Temperatura Min. = 86.1°C
Purga = 17.7%
Promedio Mv = 118,329
Mv De SCB = 119,540

FIG. 22

Muestra C919

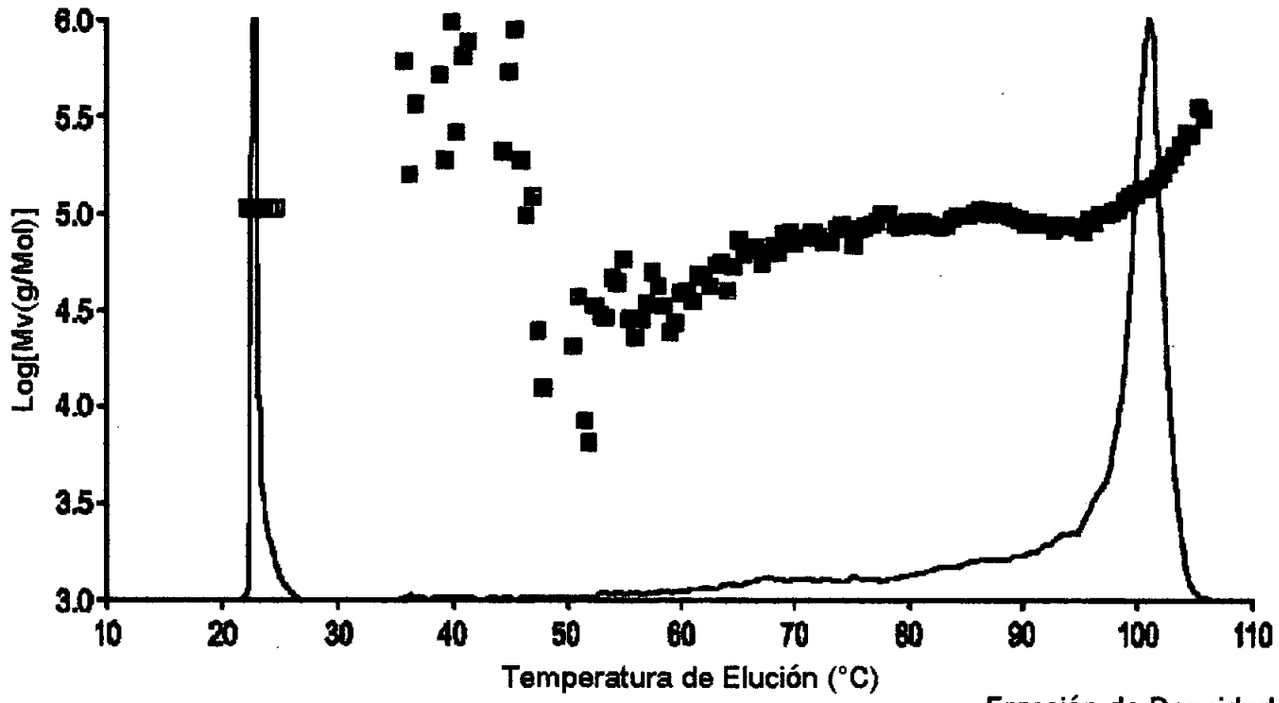


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 99,009
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 72.2%
Temperatura Min. = 87.0°C
Purga = 13.9%
Promedio Mv = 116,056
Mv De SCB = 118,808

FIG. 23

Muestra C920

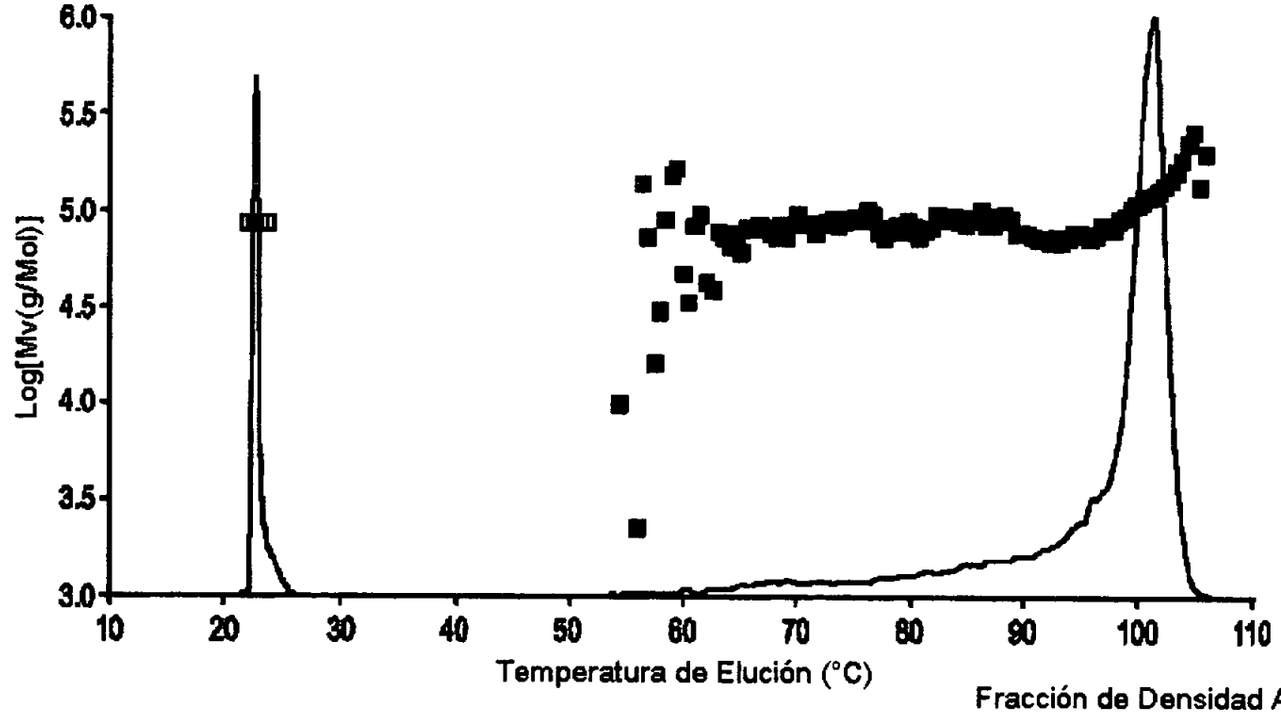


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 104,622
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 67.6%
Temperatura Min. = 86.4°C
Purga = 14.8%
Promedio Mv = 115,947
Mv De SCB = 117,914

FIG. 24

Muestra C921

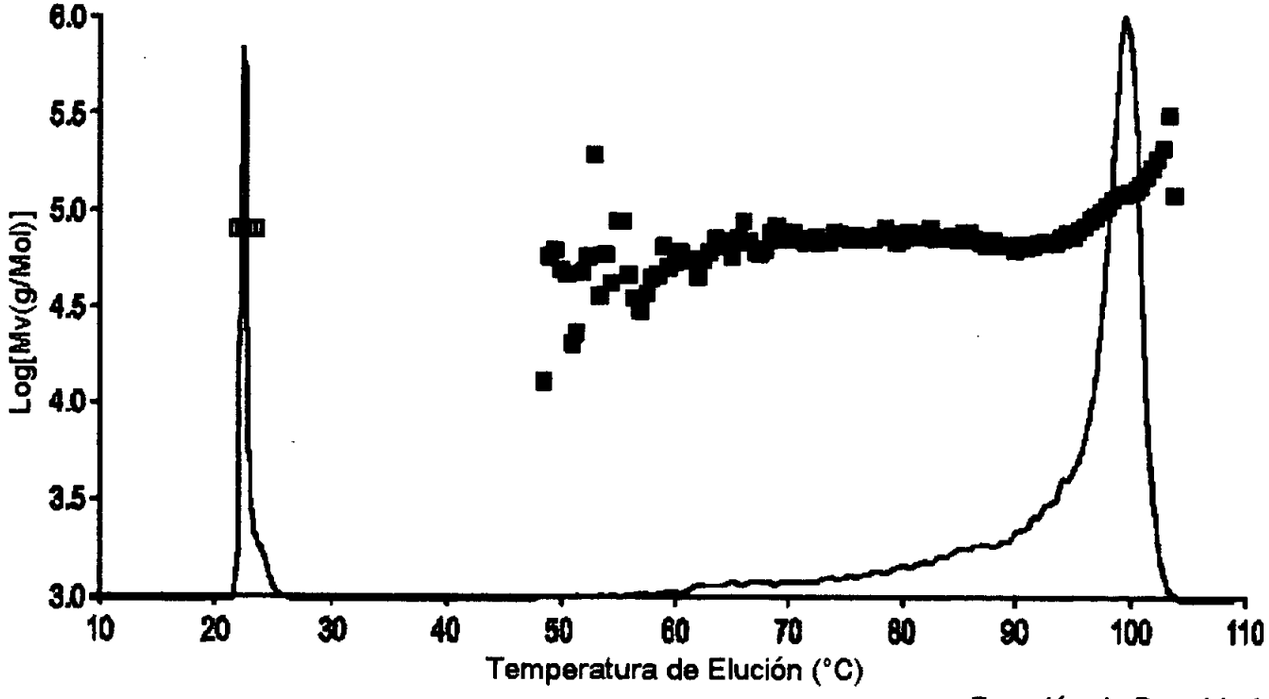


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 85,525
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 74.5%
Temperatura Min. = 86.6°C
Purga = 12.7%
Promedio Mv = 102,028
Mv De SCB = 104,429

FIG. 25

Muestra C923

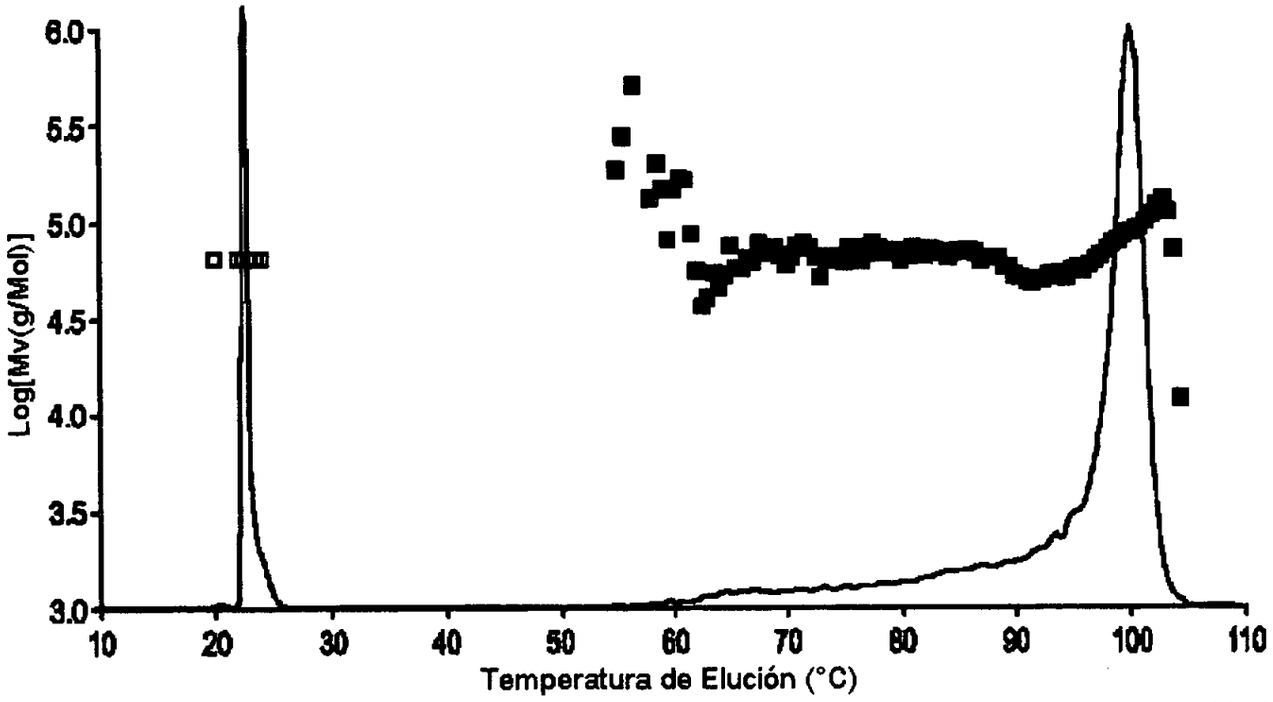


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 79,988
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 72.1%
Temperatura Min. = 86.0°C
Purga = 12.7%
Promedio Mv = 97,994
Mv De SCB = 100,613

FIG. 26

Muestra C924



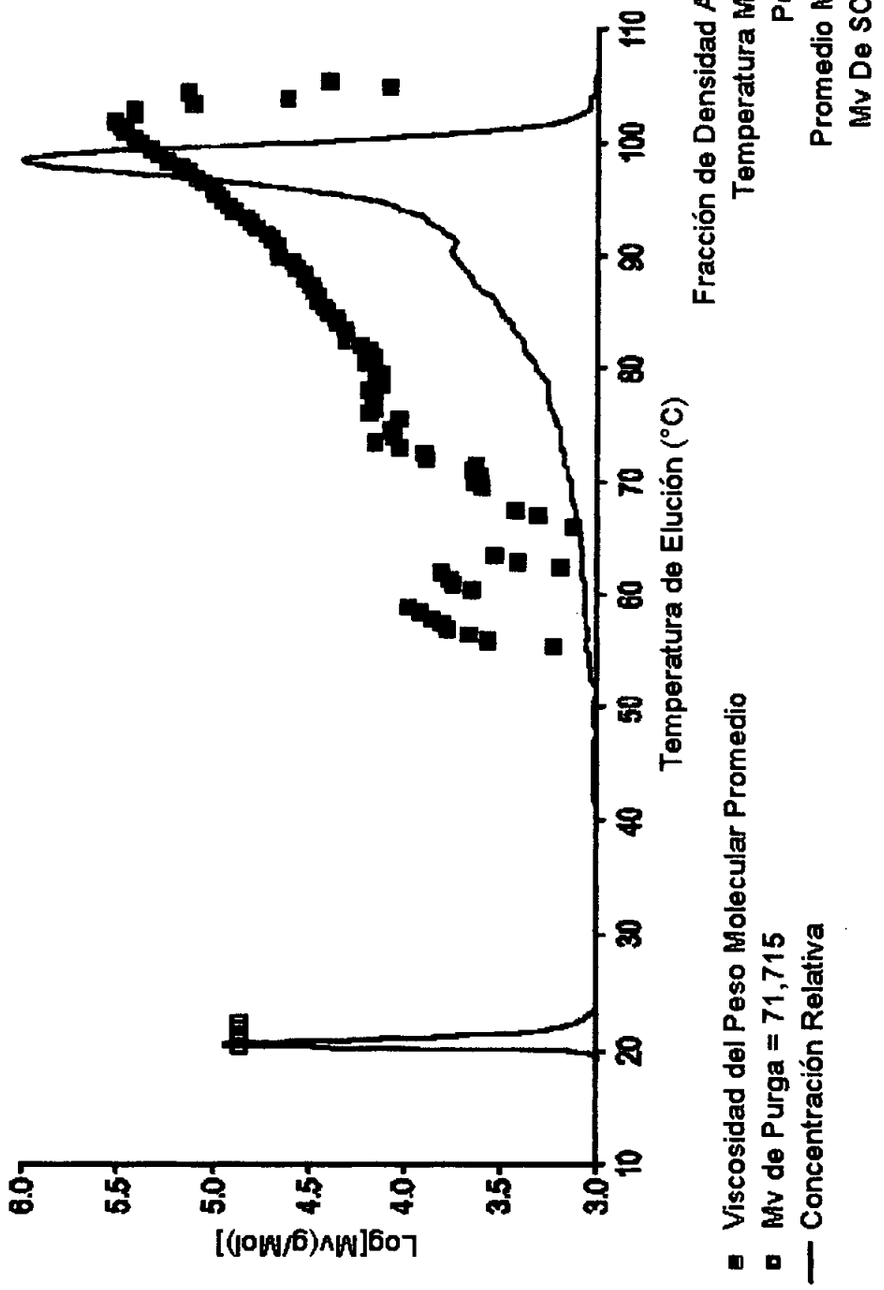
- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 63,014
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 72.3%
Temperatura Min. = 86.0°C
Purga = 14.5%
Promedio Mv = 74,313
Mv De SCB = 76,229

410

FIG. 27

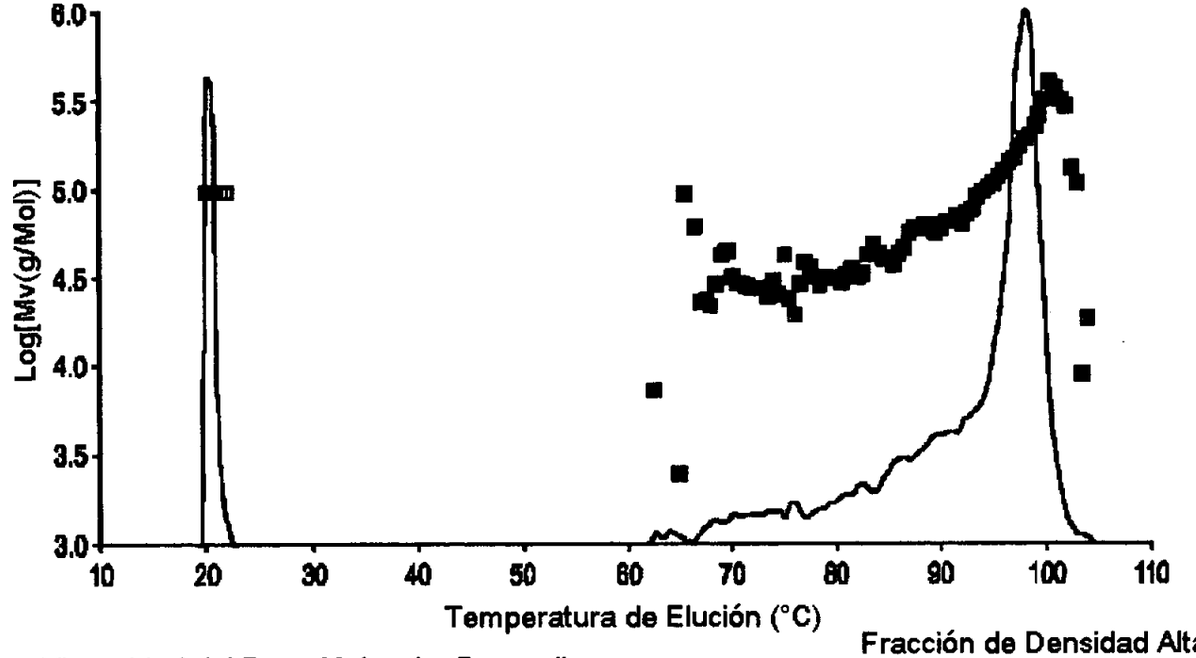
Muestra Com049



5

FIG. 28

Muestra Com769

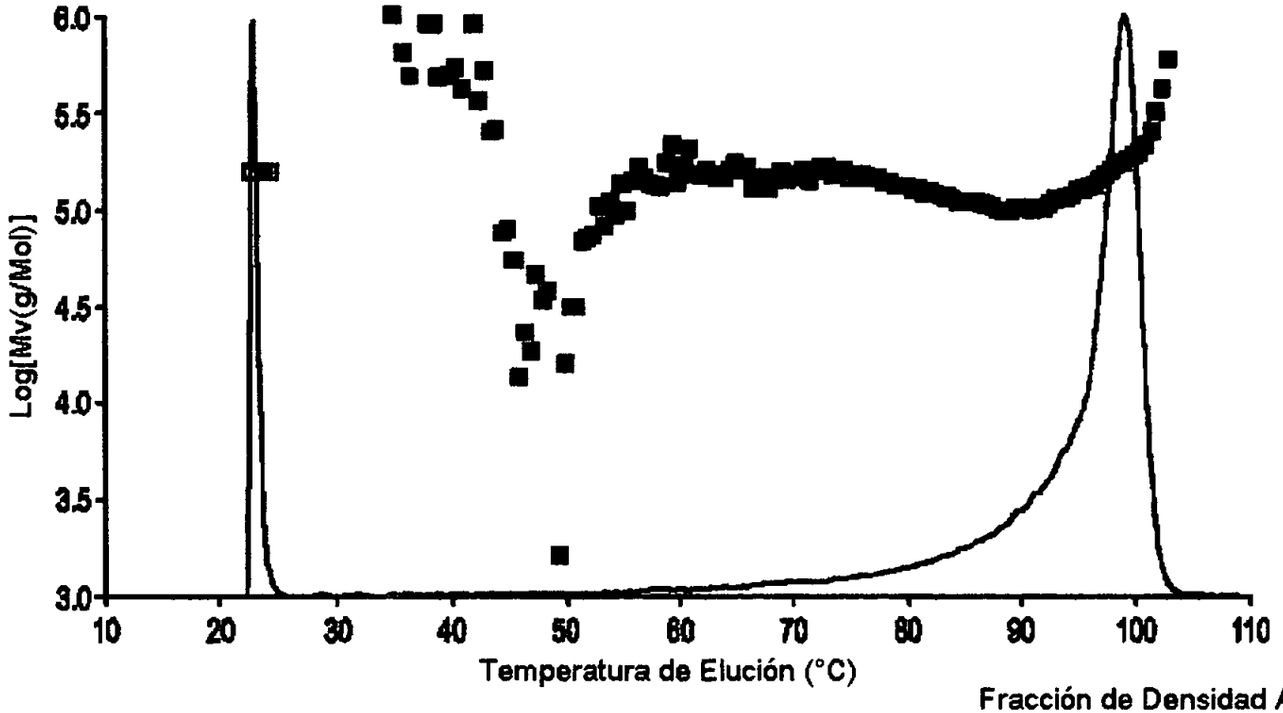


- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 93,577
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 68.8%
Temperatura Min. = 87.0°C
Purga = 12.2%
Promedio Mv = 125,579
Mv De SCB = 130,026

FIG. 29

Ejemplo D2-4 de la Invención



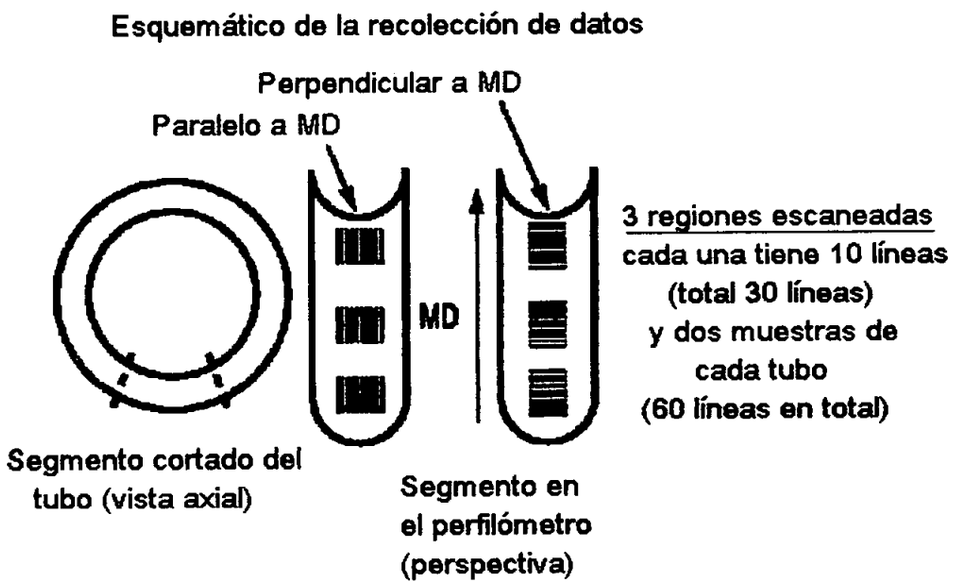
- Viscosidad del Peso Molecular Promedio
- Mv de Purga = 153,389
- Concentración Relativa

Fracción de Densidad Alta = 75.2%
Temperatura Min. = 86.1°C
Purga = 11.1%
Promedio Mv = 161,219
Mv De SCB = 162,197

413

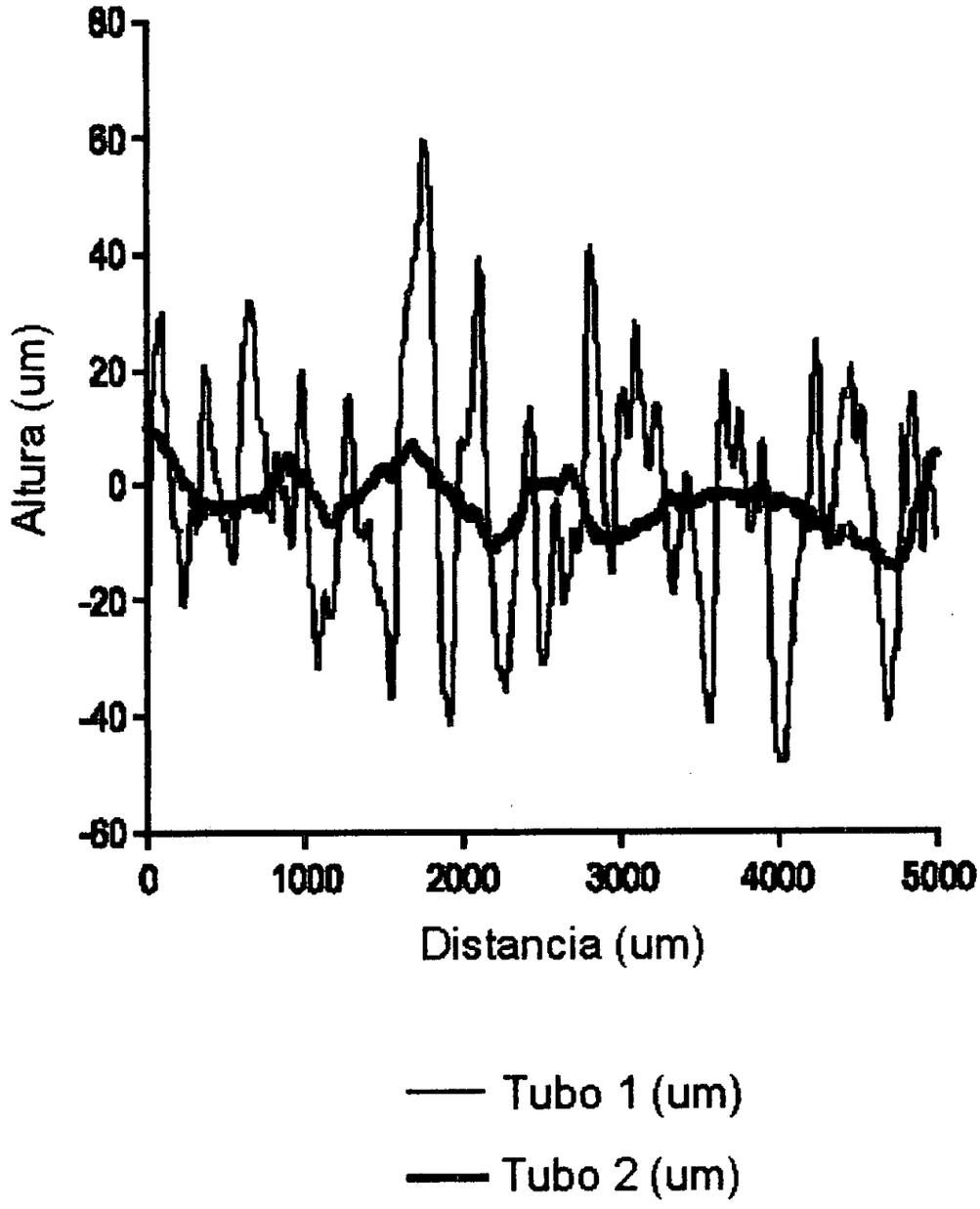
FIG. 30

Perfilometría Experimental



414

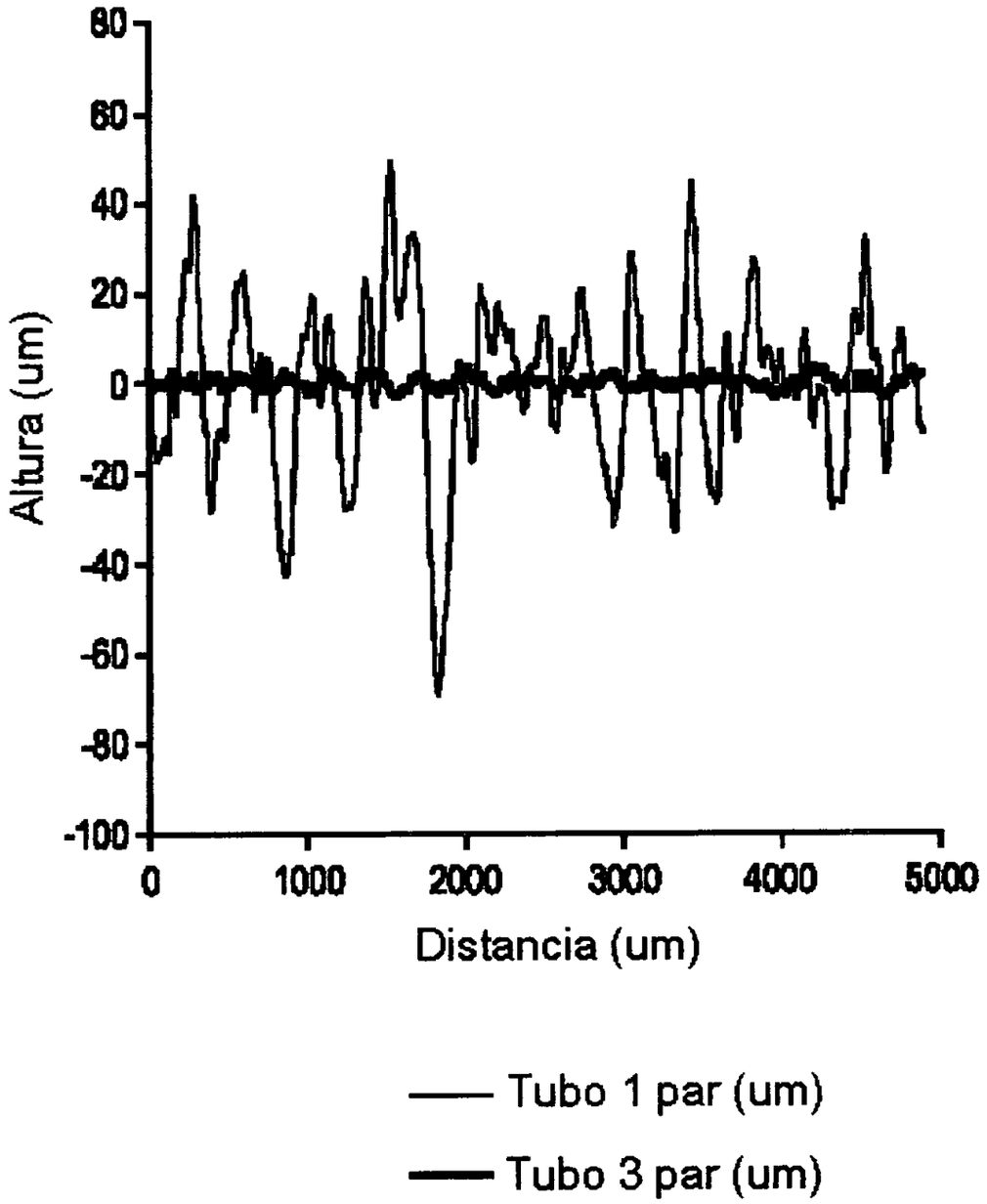
FIG. 31


80
60
40
20
0
-20
-40
-60
Altura (um)
0
1000
2000
3000
4000
5000
Distancia (um)
Tubo 1 (um)
Tubo 2 (um)

5

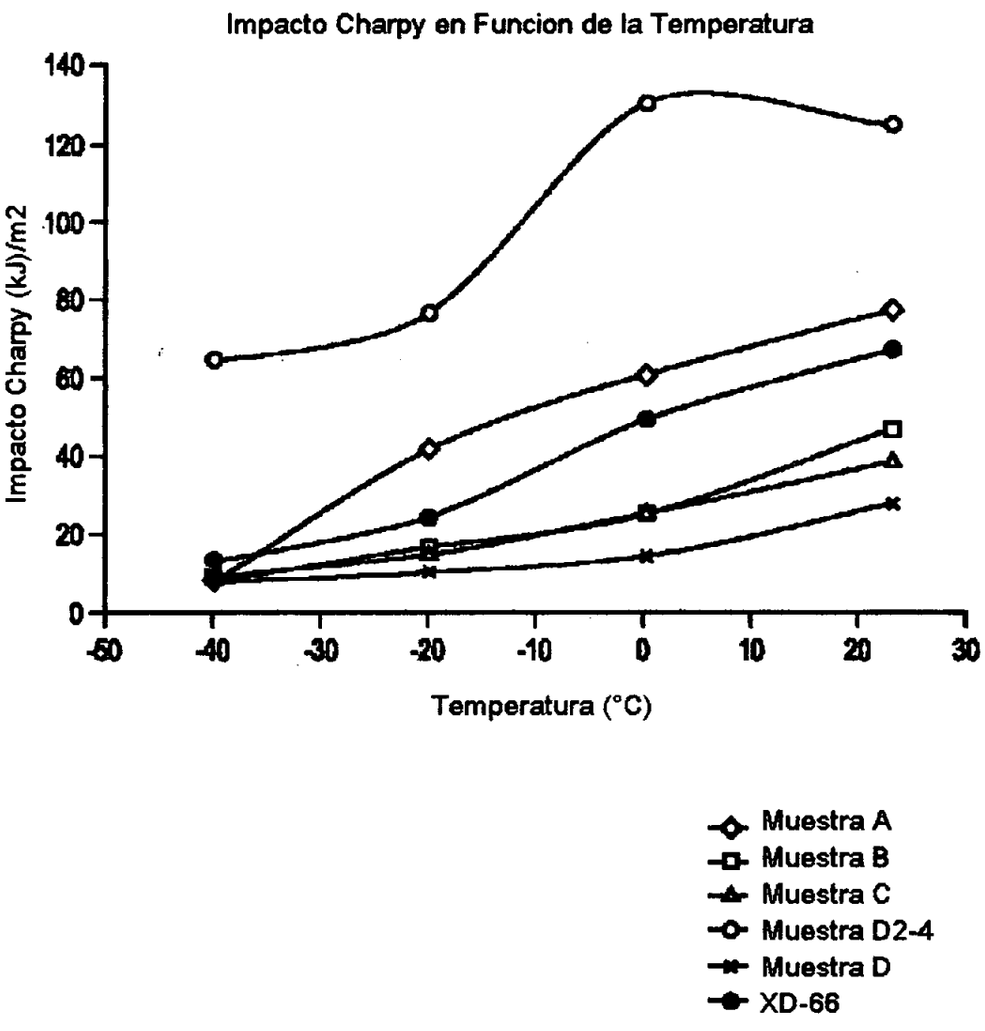
415

FIG. 32


80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
Altura (um)
0
1000
2000
3000
4000
5000
Distancia (um)
Tubo 1 par (um)
Tubo 3 par (um)

5

FIG. 33


Impacto Charpy en Funcion de la Temperatura
Impacto Charpy (kJ)/m2
140
120
100
80
60
40
20
0
-50
-40
-30
-20
-10
0
10
20
30
Temperatura (°C)
Muestra A
Muestra B
Muestra C
Muestra D2-4
Muestra D
XD-66

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/081893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/158011 A1 (JAIN PRADEEP [US] ET AL) 12 August 2004 (2004-08-12) paragraph [0002]; figure 4	1-71

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 June 2008	13/06/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Van Golde, Lambertus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/081893

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004158011 A1	12-08-2004	NONE	

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) N° de solicitud:

22) Fecha de solicitud:

(30) Prioridad (31) ***Prioridad*** (32) ***Fecha*** (33) ***País***
60/853,652 **23/10/2006** **US**

(51) Int Cl: **C08L 023/000**

(71)Solicitante(s) **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.**

(72) Inventor(es) **WILLIAM MICHIE**
Y OTROS

(74) Apoderado: **EMILIO FERRERO**

(85) Fecha limite inicio fase nacional: 23/05/2009
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: 19/10/2007
No. de solicitud PCT/US2007/081893

(87) Publicación internacional
Fecha: 02/05/2008
N° publicación: ***WO 2008/051824 A3***

(54) Titulo: **COMPOSICIONES DE POLIETILENO, MÉTODOS PARA HACERLAS, Y ARTÍCULOS ELABORADOS A PARTIR DE ELLAS**

Reivindicación(es):

1. Una composición, que contiene una mezcla, en donde dicha mezcla contiene un interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y un interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno, y
en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal, con base en etileno, con ramificaciones heterogéneas o con ramificaciones homogéneas, y tiene una densidad de 0.922 g/cc a 0.929 g/cc, y un índice de fusión de carga alta (I21) de 0.2g/10min a 1.0g/10min; y
en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal, con base en etileno, con ramificaciones heterogéneas o con ramificaciones homogéneas, y tiene una densidad de 0,940 g/cc a 0,955 g/cc, y un índice de fusión (I2) de 0,6g/10min a 50g/10min; y
en donde la mezcla tiene un pico único en un perfil ATREF el cual eluye por encima de 30°C, y tiene un coeficiente de viscosidad del peso molecular promedio (CMv) menor que -0,0032 en la gráfica log(Mv calculado) en función de la temperatura de elución, dicho CMv calculado en el rango de temperaturas de elución de 70°C a 90°C, y en donde Mv es la viscosidad para el peso molecular promedio.

2. La composición de la Reivindicación 1, en donde el interpolímero de etileno, de alto peso molecular, tiene una densidad de 0.9229 g/cc a 0.9271 g/cc.

3. La composición de la reivindicación 1, en donde el CMv es menor que -0.0036.

4. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene una densidad de 0.930 g/cc a 0.945 g/cc.

5. La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno está presente en una cantidad del 45 al 55% en peso, con base en la suma de los pesos del interpolímero de alto peso molecular con base en etileno y del interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno.

6. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene un índice de fusión, I2, de 0.05 g/10min a 0.5 g/10min.

7. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición tiene una relación I21/I2 de 30 a 80.

8. La composición de la reivindicación 1, en donde la mezcla es una mezcla in-situ.

9. La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con ramificaciones heterogéneas.

10. La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero lineal con ramificaciones heterogéneas.

11. La composición de la reivindicación 1, en donde la mezcla tiene menos de 0.5 vinilos/1000carbonos.

12 La composición de la reivindicación 1, en donde el componente de alto peso molecular tiene un valor g´ de uno o mayor.

13. La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de alto peso molecular con base en etileno es un interpolímero etileno/α-olefina.

14. La composición de la reivindicación 13, en donde el α-olefina se selecciona del grupo que consta de α-olefinas C3 a C10.

15. La composición de la reivindicación 14, en donde el α-olefina se selecciona del grupo que consta de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno.

16. La composición de la reivindicación 1, en donde el interpolímero de bajo peso molecular con base en etileno es un interpolímero etileno/α-olefina.

17. La composición de la reivindicación 16, en donde el α-olefina se selecciona del grupo que consiste en α-olefinas C3 a C10.

420

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-052526- -00000-0000
Fecha: 2009-05-21 16:16:35 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 425

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 34,472
FECHA : MAYO 11 DE 2009

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105575470	11/05/2009	28,650,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL : $	540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

COLO: 13518-841-038-9

421

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 3,053
FECHA : ENERO 14 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-052526- -00000-0000
Fecha: 2009-05-21 16:16:35 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 425

C O N S I G N A C I O N

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218922	13/01/2009	61,689,000.00

C O N C E P T O

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	### TASA ANUAL C.RECARGO A#OS 9 a 12	525,000.00

##########

TOTAL : $ 525,000.00

SON: QUINIENTOS VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

Colo: 13518-841-038-9

422

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT :. 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-052526- -00000-0000
Fecha: 2009-05-21 16:16:35 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 425

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 33,788
FECHA : MAYO 7 DE 2009

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105575466	06/05/2009	34,404,600.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	*** TASA ANUAL A#OS 17 a 20 PARA MANT	872,000.00

****

TOTAL : $ 872,000.00

SON: OCHOCIENTOS SETENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

0010135 18-891-038-9

423

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-052526- -00000-0000
Fecha: 2009-05-21 16:16:35 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 425

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 31,742
FECHA : ABRIL 27 DE 2009

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105575422	27/04/2009	55,460,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO		TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99	OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	1,000.00
			TOTAL : $	1,000.00

SON: MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

COLO. 1518-841-038-9

424

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-052526- -00000-0000
Fecha: 2009-05-21 16:16:35 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 425

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 31,743
FECHA : ABRIL 27 DE 2009

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105575422	27/04/2009	55,460,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	1,000.00
		TOTAL : $	1,000.00

SON: MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

COLO: 13518-841-038-9

425

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 31,744
FECHA : ABRIL 27 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-052526- -00000-0000
Fecha: 2009-05-21 16:16:35 Dep: 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 425

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105575422	27/04/2009	55,460,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	1,000.00
		TOTAL : $	1,000.00

SON: MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

0020: 135518-841-038-9

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION [X] MODELO DE UTILIDAD [ ]

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X]
- Descripción de la invención [X]
- Dibujos de ser estos pertinentes [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [X]

COMPLETA [X] INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

ESQUEMA DE TRAZADO [ ]

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado [ ]
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [ ]
- Representación gráfica del esquema trazado [ ]
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

Firma Responsable

Fecha

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-052526- -00000-0000
Fecha: 2009-05-21 16:16:35 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 425

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

REFERENCIA	Radicación No.	09 52526
	Solicitud internacional	PCT/US2007/081893
	Fecha inicio fase nacional	23/05/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	6915

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 19 JUN. 2009
jfernand