

POLÍMEROS CON PROCESABILIDAD MEJORADO PARA APLICACIONES DE TUBERÍAS

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente descripción se refiere a composiciones de polímeros, más específicamente composiciones de polietileno, y artículos (por ejemplo, tuberías) hechos de las mismas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para la fabricación de una amplia variedad de productos de valor debido a su combinación de características tales como rigidez, ductilidad, propiedades de barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad y bajo
15 cost0. En particular, el polietileno (PE) es uno de los polímeros de mayor volumen que se consumen en el mundo. Es un polímero versátil que ofrece un alto rendimiento en relación con otros polímeros y materiales alternativos tales como vidrio o metal. Uno de los productos de poliolefina más
20 valiosos es las tuberías de plástico. Por lo tanto, existe una necesidad continua de composiciones de polímeros mejoradas que exhiben características de procesamiento deseadas para la producción de artículos tales como tuberías.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

25 En la presente se describe un copolímero de

polietileno catalizado con metalloceno reticulado que tiene un componente de mayor peso molecular (HMW) y componente de menor peso molecular (LMW) en donde el componente de HMW está presente en una cantidad desde aproximadamente 10% en peso a
5 aproximadamente 30% en peso y en donde el componente de LMW está presente en una cantidad desde aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10 Para una comprensión más completa de la presente descripción y las ventajas de la misma, ahora se hace referencia a la siguiente breve descripción, tomada en relación con las figuras acompañantes y la descripción detallada, en donde números de referencia similares representan partes similares.

15 La Figura 1A exhibe curvas de viscosidad para la muestra #2 del Ejemplo 1 con diversas cantidades de modificador de peróxido; y

La Figura 1B exhibe curvas de viscosidad para la muestra #3 del Ejemplo 1 con diversas cantidades de
20 modificador de peróxido.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente se describen copolímeros de polietileno (PE), tuberías de copolímero de PE, y métodos para fabricar los mismos. Tales métodos pueden comprender la
25 preparación de un copolímero de PE y formación del copolímero

de PE en una tubería. Para los propósitos de la descripción en la presente, los términos "polímero" y "copolímero" se pueden usar indistintamente. Como se usa en la presente, el término "polímero" o "copolímero" se refiere tanto a un material recolectado como el producto de una reacción de polimerización (por ejemplo, un reactor o una resina virgen) y una composición polimérica que comprende un polímero y uno o más aditivos. En una modalidad, un monómero (por ejemplo, etileno) y un comonómero (por ejemplo, 1-hexeno) se pueden polimerizar usando las metodologías descritas en la presente para producir un copolímero del tipo descrito en la presente. En una modalidad, los copolímeros de PE del tipo descrito en la presente se pueden caracterizar como copolímeros de metalloceno bimodales que tienen una procesabilidad mejorada.

En una modalidad, los copolímeros de PE del tipo descrito en la presente se pueden preparar por cualquier metodología adecuada, por ejemplo empleando uno o más sistemas de catalizador, en uno o más reactores, en solución, en suspensión o en la fase gas, y/o variando el monómero y/o la concentración de comonómero en la reacción de polimerización, y/o cambiando cualquiera/todos los materiales o parámetros que intervienen en la producción de los copolímeros de PE, como se describirá en más detalle más adelante en la presente.

Los copolímeros de PE de la presente descripción se

pueden formar usando cualquier método de polimerización de olefinas adecuado que se puede realizar usando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefinas para producir copolímeros. Tales copolímeros producidos en el reactor pueden ser referidos como resinas y/o copolímeros.

Los diferentes tipos de reactores incluyen los que pueden ser referidos como por reactores por lotes, lechada, fase gas, solución, alta presión, tubular, o de autoclave. Los reactores de fase gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de lechada pueden comprender bucles verticales y/u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave y/o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lote y/o continuos. Los procesos continuos podrían usar descarga o transferencia de producto intermitente y/o continua. Los procesos también pueden incluir recirculación directa parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, catalizador, co-catalizador y/o diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o diferente tipo,

operado en cualquier configuración adecuada. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia por lo que es posible transferir los polímeros resultantes desde un primer reactor de polimerización en un segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual o automática de polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitado a, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de gas, una combinación de reactores de bucle y de gas, múltiples reactores de alta presión, o una combinación de reactores de alta presión con bucle y/o de gas. Los múltiples reactores pueden operar en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la descripción, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de lechada de bucle que comprende bucles verticales y/u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y comonómero se pueden alimentar continuamente a un reactor de bucle donde se produce la polimerización.

Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, comonómero y un diluyente en un reactor de polimerización y la remoción continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede volatilizar para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y comonómero. Varias tecnologías se pueden usar para esta etapa de separación incluyendo, pero no limitado a, vaporización que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica, ya sea en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se describe un proceso de polimerización en lechada adecuado (también conocido como el proceso en la forma de partículas), por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos Nos 3,248,179; 4,501,885; 5,565,175; 5,575,979; 6,239,235; 6,262,191; y 6,833,415; cada una de las cuales se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en lechada incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano,

isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización de bucle pueden ocurrir bajo condiciones en volumen donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 5,455,314, que se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

De acuerdo con todavía otro aspecto de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gas. Tales sistemas pueden emplear una corriente de recirculación continua que contiene uno o más monómeros recirculados continuamente a través de un lecho fluidizado en la presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de recirculación se puede retirar del lecho fluidizado y recircular de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se puede retirar del reactor y el monómero nuevo o fresco se puede añadir para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gas pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gas de etapas múltiples de olefinas, en el cual las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gas independientes, mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Los reactores de fase gas se describen en las Patentes de Estados Unidos Nos.

4,588,790; 5,352,749; y 5,436,304; cada uno de los cuales se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

De acuerdo con aún otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores, o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte y se introduce en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa y se introducen en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. El calor y presión se pueden emplear apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador por agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ser llevado a la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en la presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas

y presiones que resultarán en la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear para obtener mejor control de temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se usan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización.

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

Las condiciones (por ejemplo, condiciones de polimerización) que son controladas para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión, tiempo, y concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, peso molecular del polímero y distribución del peso molecular. La temperatura de

polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esta incluye desde aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, y desde aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle típicamente es menos de 1,000 psig. La presión para la polimerización en fase gas usualmente es a aproximadamente 200 psig a aproximadamente 500 psig. La polimerización de alta presión en reactores tubulares o autoclave generalmente se realiza a aproximadamente 20,000 psig a aproximadamente 75,000 psig. Los reactores de polimerización también se pueden operar en una región supercrítica que ocurre generalmente a temperaturas y presiones mayores. La Operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de diversos reactivos se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina y el método de formación de ese producto determinan las propiedades de la resina deseadas.

Las propiedades mecánicas incluyen pruebas de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación al tensión, y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga y parámetros reológicos.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, co-catalizador, y modificadores se pueden usar en la producción de propiedades de resina específicas. El comonómero se puede usar para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se puede usar para controlar el peso molecular del producto. Los co-catalizadores se pueden usar para alquilar, depurar venenos y/o controlar el peso molecular. Los modificadores se pueden usar para controlar las propiedades del producto. Además, la concentración de venenos puede ser minimizada porque los venenos pueden afectar las reacciones y propiedades del producto. En una modalidad, se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización. Alternativamente, no se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización.

Cualquier composición de catalizador capaz de producir un copolímero de PE del tipo descrito en la presente se puede emplear en la producción del copolímero. En una

modalidad, un método para preparar un copolímero de PE comprende poner en contacto un monómero de etileno y una olefina y/o comonómero de alfa-olefina con un sistema catalizador en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un copolímero de polietileno del tipo descrito en la presente.

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

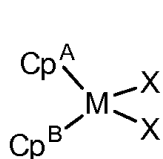
En una modalidad, un sistema de catalizador adecuado para la preparación de un copolímero de PE del tipo descrito en la presente comprende al menos un compuesto que contiene metalloceno. En la presente, el término "metalloceno" describe un compuesto que comprende al menos una porción tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde las porciones η^3 a η^5 -

cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo, y similares, incluyendo derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta descripción comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo sustituido parcialmente saturado, fluorenilo sustituido parcialmente saturado, y similares.

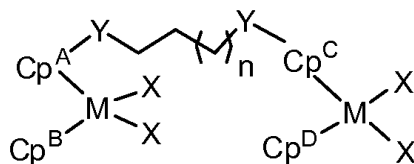
En una modalidad, un sistema de catalizador adecuado para la preparación de un copolímero de PE del tipo descrito en la presente comprende al menos dos compuestos que contienen metalloceno, también referidos como un sistema dual de catalizador de metalloceno. Los ejemplos no limitantes de compuestos que contienen metalloceno adecuados para uso en esta descripción se describen con más detalle en las Patentes de Estados Unidos Nos. 4,939,217; 5,191,132; 5,210,352; 5,347,026; 5,399,636; 5,401,817; 5,420,320; 5,436,305; 5,451,649; 5,496,781; 5,498,581; 5,541,272; 5,554,795; 5,563,284; 5,565,592; 5,571,880; 5,594,078; 5,631,203; 5,631,335; 5,654,454; 5,668,230; 5,705,478; 5,705,579; 6,187,880; 6,509,427; 7,026,494, y Solicitudes de Patente de

Estados Unidos Nos. 20100190926 A1 y 20120059134; cada una de las cuales se incorpora en la presente como referencia en su totalidad. Otros procesos para preparar compuestos de metalloceno adecuados para uso en esta descripción se han reportado en referencias tales como: Koppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181; y Alt, H.G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112; cada una de las cuales se incorpora en la presente como referencia en su totalidad. Los siguientes tratados también describen tales métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. en Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, Academic; New York, 1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986. En una modalidad, el copolímero de PE del tipo descrito en la presente se puede preparar usando un sistema catalizador que comprende dos compuestos que contienen metalloceno (es decir, un sistema catalizador de metalloceno dual) y se puede caracterizar como un copolímero de metalloceno dual o una resina de copolímero de metalloceno dual. En una modalidad, tales catalizadores de metalloceno duales se pueden usar para preparar resinas bimodales del tipo descrito en la presente.

En una modalidad, el catalizador de metalloceno dual usado para la preparación del copolímero de PE del tipo descrito en la presente comprende un metalloceno no puenteado, designado MTE-A. En una modalidad, MTE-A es un compuesto que se puede caracterizar por una de las fórmulas generales 1 o 2:



Fórmula 1

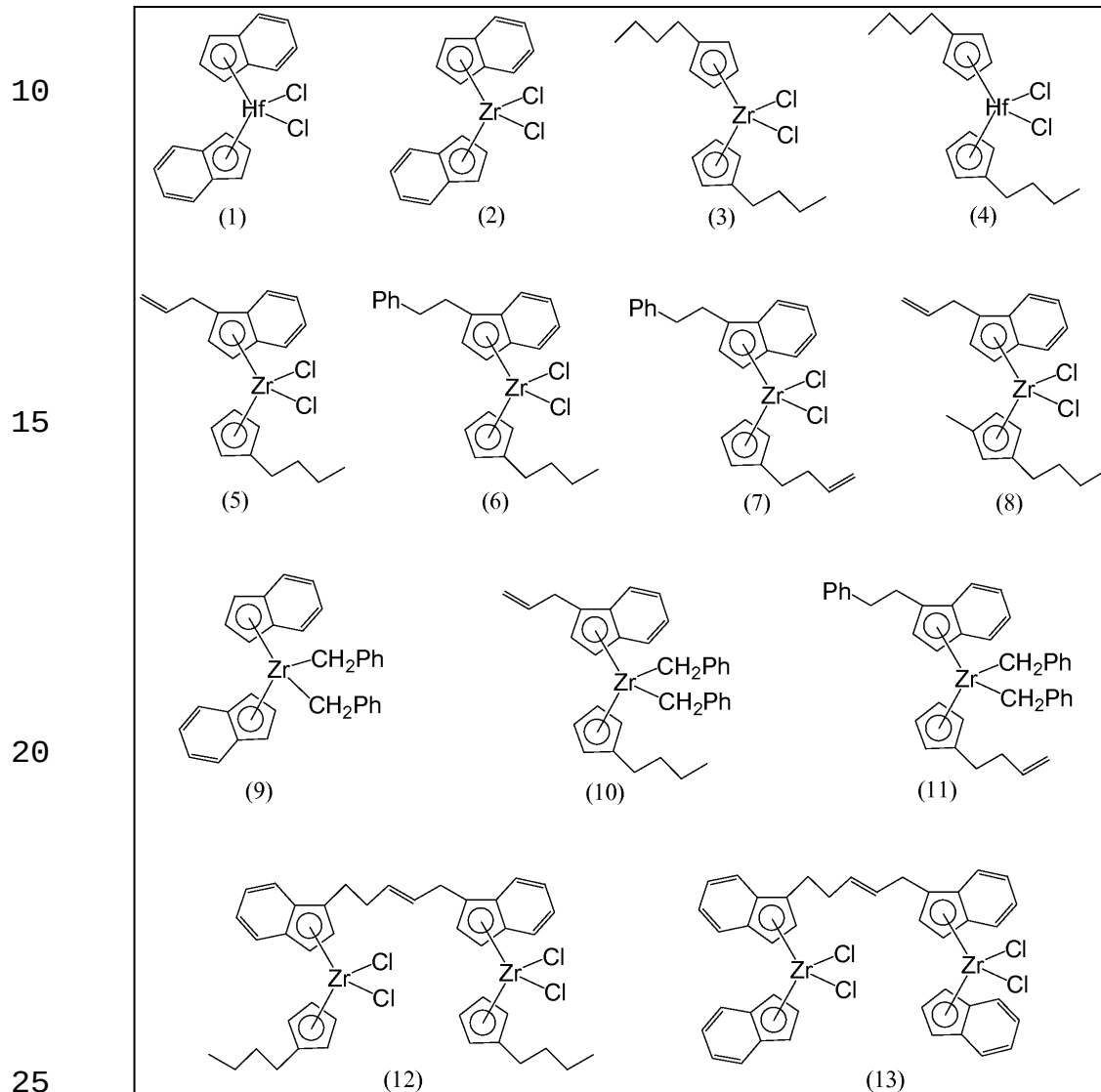


Fórmula 2

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

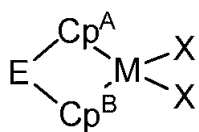
hasta 18 átomos de carbono.

En una modalidad, MTE-A es un compuesto dinuclear en donde cada porción de metal tiene la misma característica estructural descrita anteriormente en la presente. En una modalidad, MTE-A es un metalloceno no puenteado. Los ejemplos no limitantes de compuestos adecuados para uso en la presente descripción como MTE-A están representados por las estructuras (1) - (13):

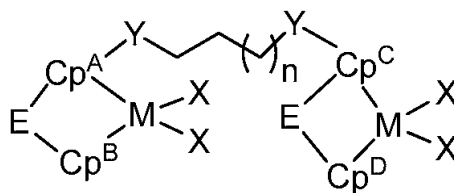


Otros ejemplos no limitantes de compuestos de metalloceno que se pueden emplear adecuadamente como MTE-A en una composición de catalizador del tipo descrito en la presente incluyen dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio;
 5 bis(n-butilciclopentadienil)bis(di-tbutilamido)hafnio;
 dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio; dicloruro de bis(1-propilindenil)circonio; o cualquier combinación de los mismos.

10 En una modalidad, el catalizador de metalloceno dual usado para la preparación del copolímero de PE del tipo descrito en la presente comprende, además, un compuesto de metalloceno puenteado en adelante designado MTE-B. En una modalidad, MTE-B se puede caracterizar por una de las
 15 fórmulas generales 3 o 4:



Fórmula 3



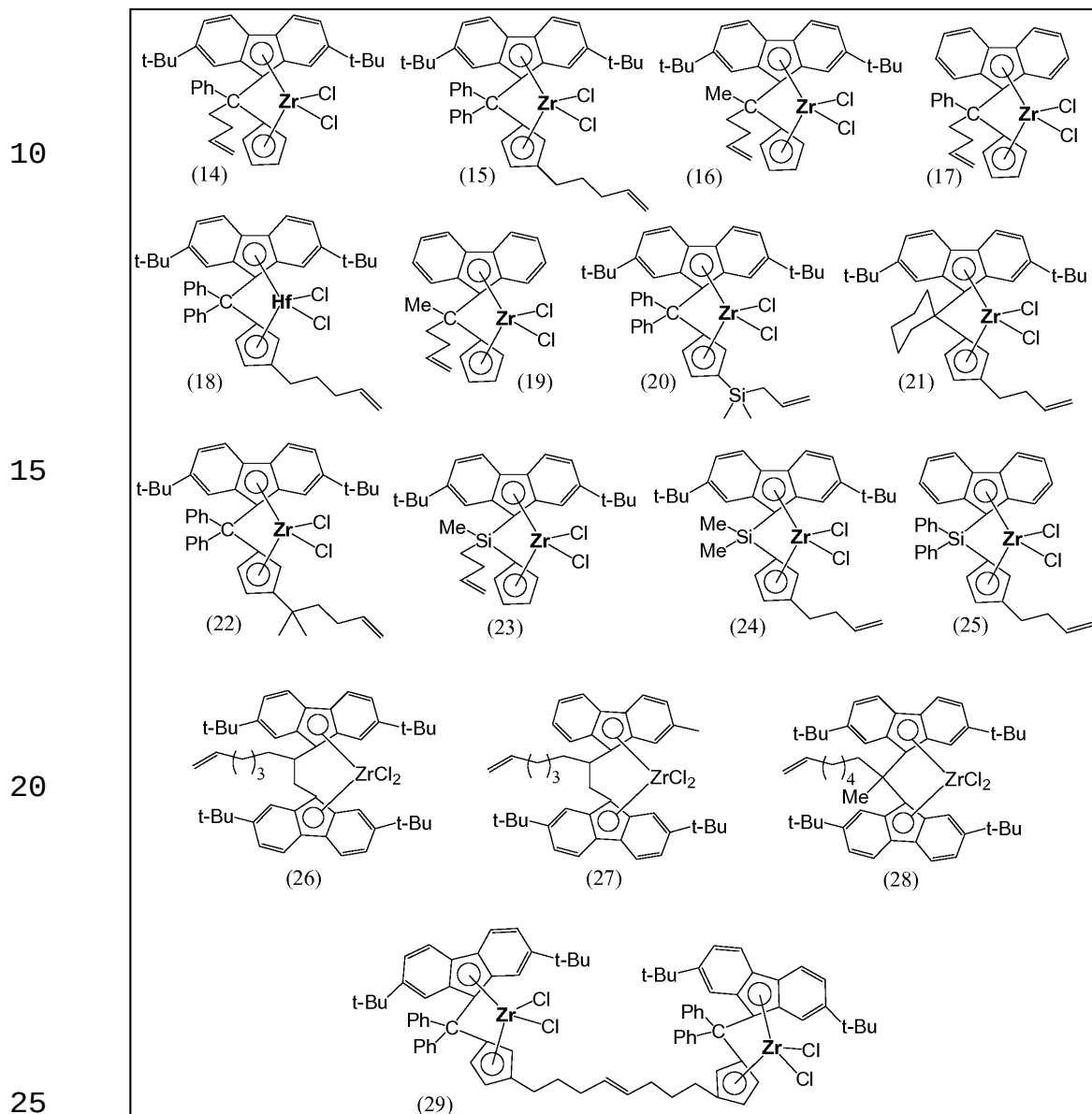
Fórmula 4

20 en donde M es Ti, Zr o Hf; cada X es independientemente F, Cl, Br, I, metilo, fenilo, bencilo, H, BH₄, un grupo hidrocarbiloóxido que tiene hasta 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbिलamino que tienen hasta 20 átomos de carbono, un grupo trihidrocarbilsililo que tiene hasta 20 átomos de
 25 carbono, OBR'₂ donde R' puede ser un grupo alquilo que tiene

hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene hasta
 12 átomos de carbono, o $\text{SO}_3\text{R}''$ en donde R'' puede ser un grupo
 alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono o un grupo arilo
 que tiene hasta 12 átomos de carbono; Y es un grupo CR_2 , SiR_2 ,
 5 o R_2CCR_2 que puede ser lineal o cíclico, y donde R es
 hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; Cp^{A} , Cp^{B} , Cp^{C} , y Cp^{D} son
 cada uno independientemente un grupo ciclopentadienilo
 sustituido o no sustituido, grupo indenilo, o grupo
 fluorenilo y donde cualquier sustituyente en Cp^{A} , Cp^{B} , Cp^{C} , y
 10 Cp^{D} puede ser H, un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18
 átomos de carbono o un grupo hidrocarbilsililo que tiene
 hasta 18 átomos de carbono. E representa un grupo de puenteo
 que puede comprender (i) una porción cíclica o heterocíclica
 que tiene hasta 18 átomos de carbono, (ii) un grupo
 15 representado por la fórmula general $\text{E}^{\text{A}}\text{R}^{\text{3A}}\text{R}^{\text{4A}}$, en donde E^{A} es C,
 Si, Ge, o B, y R^{3A} y R^{4A} son independientemente H o un grupo
 hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono, (iii) un
 grupo representado por la fórmula general $-\text{CR}^{\text{3B}}\text{R}^{\text{4B}}-\text{CR}^{\text{3C}}\text{R}^{\text{4C}}-$, en
 donde R^{3B} , R^{4B} , R^{3C} , y R^{4C} son independientemente H o un grupo
 20 hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, o (iv) un
 grupo representado por la fórmula general SiR_2-CR_2 donde R es
 un grupo hidrógeno o hidrocarbilo; o $-\text{SiR}^{\text{3D}}\text{R}^{\text{4D}}-\text{SiR}^{\text{3E}}\text{R}^{\text{4E}}-$, en
 donde R^{3D} , R^{4D} , R^{3E} , y R^{4E} son independientemente H o un grupo
 hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, y en donde
 25 al menos uno de R^{3A} , R^{3B} , R^{4A} , R^{4B} , R^{3C} , R^{4C} , R^{3D} , R^{4D} , R^{3E} , R^{4E} , o

el sustituyente en Cp^{A} , Cp^{B} , Cp^{C} , o Cp^{D} , es (1) un grupo alquenilo terminal que tiene hasta 12 átomos de carbono o (2) un compuesto dinuclear en donde cada porción de metal tiene la misma característica estructural como MTE-B.

5 Los ejemplos no limitantes de compuestos adecuados para uso en esta descripción como MTE-B están representados por las estructuras (14) - (29):



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

5 En un aspecto, el soporte de activador comprende un soporte de óxido sólido tratado químicamente. Alternativamente, el soporte de activador puede comprender un mineral de arcilla, una arcilla apilada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de
10 óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato no estratificado, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato no estratificado, o cualquier combinación de los mismos. El término "soporte" no está destinado a ser interpretado como
15 un componente inerte de la composición de catalizador, sino más bien debe ser considerado una parte activa de la composición de catalizador, debido a su asociación íntima con el componente de metalloceno.

 En general, los óxidos sólidos tratados
20 químicamente exhiben acidez mejorada en comparación con los compuestos de óxido sólido no tratados correspondientes. El óxido sólido tratado químicamente también puede funcionar como un activador de catalizador en comparación con el correspondiente óxido sólido no tratado. Mientras que el
25 óxido sólido tratado químicamente activa los metallocenos en

la ausencia de co-catalizadores, no es necesario eliminar los co-catalizadores de la composición de catalizador. La función de activación del soporte de activador es evidente en la actividad mejorada de la composición de catalizador en su conjunto, en comparación con una composición de catalizador que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en la ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro o organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente aceptor de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Por lo tanto, ya sea el soporte de activador exhibe acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza de ácido de Lewis o Brønsted del óxido sólido no tratado, o el soporte de activador tiene un mayor número de sitios ácidos que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales de óxido sólido tratado y no tratado químicamente es comparando las actividades de polimerización de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas con ácido.

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

En una modalidad, el óxido sólido adecuado para uso en la presente descripción para preparar el óxido sólido
10 tratado químicamente se puede caracterizar por un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.1 cc/g, alternativamente mayor de aproximadamente 0.5 cc/g, o, alternativamente mayor de aproximadamente 1.0 cc/g.

En una modalidad, el óxido sólido adecuado para uso
15 en la presente descripción para preparar el óxido sólido tratado químicamente se puede caracterizar por un área de superficie desde aproximadamente 100 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g, alternativamente desde aproximadamente 200 m²/g a aproximadamente 800 m²/g, o alternativamente desde
20 aproximadamente 250 m²/g a aproximadamente 600 m²/g.

En una modalidad, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido inorgánico sólido que comprende oxígeno y uno o más elementos seleccionados del Grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, o 15 de la
25 tabla periódica, o que comprende oxígeno y uno o más

elementos seleccionados de los elementos lantánidos o actínidos (Ver: Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede comprender oxígeno y un elemento, o elementos, seleccionados de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, y, Zn, y Zr.

Los ejemplos no limitantes de materiales de óxido sólido o compuestos que se pueden usar para formar el óxido sólido tratado químicamente adecuado para uso en la presente descripción incluyen Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y similares, incluyendo óxidos mezclados de los mismos, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de los mismos, o cualquiera de sus combinaciones.

El óxido sólido de esta descripción abarca materiales de óxido tales como alúmina, compuestos de "óxido mezclado" de los mismos tales como sílice-alúmina, y

combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mezclados tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas únicas o múltiples con más de un metal combinado con el oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Los
5 ejemplos no limitantes de óxidos mezclados adecuados para uso en el soporte de activador de la presente descripción incluyen sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, zeolitas, diversos minerales de arcilla, alúmina-titania, alúmina-circonia, zinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-
10 boria, aluminofosfato-sílice, titania-zirconia, y similares, o combinaciones de los mismos. El óxido sólido de esta descripción también abarca materiales de óxido tales como alúmina revestida con sílice, l como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 7,884,163, que se incorpora en la
15 presente como referencia en su totalidad.

En una modalidad, la sílice-alúmina adecuada para uso en la presente descripción para preparar una sílice-alúmina tratada químicamente se puede caracterizar por un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.5 cc/g,
20 alternativamente mayor de aproximadamente 0.8 cc/g, o, alternativamente mayor de aproximadamente 1.0 cc/g.

En una modalidad, la sílice-alúmina adecuada para uso en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente se puede caracterizar por un
25 área de superficie mayor de aproximadamente 100 m²/g a

aproximadamente 1000 m²/g, alternativamente mayor de aproximadamente 250 m²/g, o, alternativamente mayor de aproximadamente 350 m²/g.

En una modalidad, la sílice-alúmina adecuada para uso en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente se puede caracterizar por un contenido de alúmina desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 95% en peso, con base en el peso total de la sílice-alúmina. En algunas modalidades, la sílice-alúmina adecuada para uso en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente se puede caracterizar por un contenido de alúmina desde aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso, alternativamente desde aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 30% en peso, con base en el peso total de la sílice-alúmina. En otras modalidades, la sílice-alúmina adecuada para uso en la presente descripción para preparar la sílice-alúmina tratada químicamente se puede caracterizar por un contenido de alúmina desde aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 90% en peso, alternativamente desde aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 80% en peso, con base en el peso total de la sílice-alúmina. En todavía otras modalidades, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice. En aún todavía otras modalidades, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina.

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

cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

5 Por lo tanto, por ejemplo, el soporte de activador (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) adecuado para uso en las composiciones de catalizador de la presente descripción puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-
10 alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina revestida con sílice fluorada, alúmina revestida con sílice
15 sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o combinaciones de los mismos. En un aspecto, el soporte de activador puede ser, o puede comprender, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina revestida con sílice fluorada,
20 alúmina revestida con sílice sulfatada, alúmina revestida con sílice fosfatada, y similares, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el soporte de activador comprende alúmina fluorada; alternativamente, comprende alúmina clorada; alternativamente, comprende alúmina
25 sulfatada; alternativamente, comprende sílice-alúmina

fluorada; alternativamente, comprende sílice-alúmina sulfatada; alternativamente, comprende sílice-circonia fluorada; alternativamente, comprende sílice-circonia clorada; o alternativamente, comprende alúmina revestida con sílice fluorada. En aún otro aspecto de la presente descripción, el soporte de activador adecuado para uso en las composiciones de catalizador de la presente descripción puede ser, o puede comprender, alúmina tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorozircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, boria-alúmina fluorada, sílice tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes de activador opcionalmente se puede tratar con un ion metálico.

Cuando el componente aceptor de electrones comprende una sal de un anión aceptor de electrones, el contraión o catión de la sal se puede seleccionar de cualquier catión que permite que la sal se revierta o descomponga de nuevo al ácido durante la calcinación. Los factores que determinan la idoneidad de una sal particular para servir como una fuente para el anión aceptor de electrones incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad de

la sal en un solvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de apareamiento iónico entre el catión y anión, propiedades higroscópicas impartidas a la sal por el catión, y similares, y estabilidad térmica del anión.

5 Los ejemplos no limitantes de cationes adecuados para uso en la presente descripción en la sal del anión aceptor de electrones incluyen amonio, trialquil amonio, tetraalquil amonio, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[H(OEt_2)_2]^+$, y similares, o combinaciones de los mismos.

10 Además, las combinaciones de uno o más diferentes aniones aceptores de electrones, en proporciones variables, se pueden usar para adaptar la acidez específica del soporte de activador a un nivel deseado. Las combinaciones de componentes aceptores de electrones se pueden poner en
15 contacto con el material de óxido de forma simultánea o de forma individual, y en cualquier orden que proporcione la acidez de óxido sólido tratado químicamente deseada. Por ejemplo, un aspecto de esta descripción es empleando dos o más compuestos fuente de anión aceptor de electrones en dos o
20 más etapas de contacto separadas.

En un aspecto de esta descripción, un ejemplo de un proceso por el cual se prepara un óxido sólido tratado químicamente es el siguiente: un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, se puede poner en contacto con
25 un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones

para formar una primera mezcla; tal primera mezcla se puede calcinar y luego poner en contacto con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla luego se puede calcinar para formar un óxido sólido tratado. En tal proceso, los primero y segundo compuestos fuente de anión aceptor de electrones pueden ser ya sea los mismos o diferentes compuestos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido inorgánico sólido, un material de óxido mezclado, o una combinación de materiales de óxido inorgánico, que es químicamente tratado con un componente aceptor de electrones, y opcionalmente tratado con una fuente de metal, incluyendo sales de metales, iones metálicos, u otros compuestos que contienen metal. Los ejemplos no limitantes del metal o ion metálico adecuado para uso en la presente descripción incluyen zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, circonio, y similares, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico adecuado para uso en la presente descripción incluyen alúmina impregnada con zinc-clorada, alúmina impregnada con titanio fluorada, alúmina impregnada con zinc fluorada, sílice-alúmina impregnada con zinc clorada, sílice-alúmina impregnada con zinc fluorada,

alúmina impregnada con zinc sulfatada, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, alúmina revestida con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina revestida con sílice tratada con zinc y luego fluorada, y similares, o cualquier combinación de los mismos.

Se puede usar cualquier método adecuado de impregnación del material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, típicamente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto sobre otro, y similares, o combinaciones de las mismas. Si se desea, el compuesto que contiene metal se añade o impregna en el óxido sólido en la forma de solución, y posteriormente se convierte en el metal soportado tras la calcinación. Por consiguiente, el óxido inorgánico sólido puede comprender adicionalmente un metal seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el zinc se usa a menudo para impregnar el óxido sólido debido a que puede proporcionar la actividad de catalizador mejorada a un bajo costo.

El óxido sólido se puede tratar con sales metálicas o compuestos que contienen metal antes de, concurrente con,

y/o posterior al óxido sólido que se trata con el anión
aceptor de electrones. Después de cualquier método de
contacto, la mezcla en contacto del compuesto sólido, anión
aceptor de electrones, y el ion metálico típicamente se
5 calcina. Alternativamente, un material de óxido sólido, una
fuente de anión aceptor de electrones, y la sal de metal o
compuesto que contiene metal se ponen en contacto y se
calcinan simultáneamente.

Diversos procesos se pueden usar para formar el
10 óxido sólido tratado químicamente adecuado para uso en la
presente descripción. El óxido sólido tratado químicamente
puede comprender la puesta en contacto del producto de uno o
más óxidos sólidos con una o más fuentes de anión aceptor de
electrones. Como se apreciará por un experto en la técnica, y
15 con la ayuda de esta descripción, no se requiere que el óxido
sólido sea calcinado antes de hacer contacto con la fuente de
anión aceptor de electrones. El producto de contacto se puede
calcinar típicamente ya sea concurrente con o posterior a que
el óxido sólido se ponga en contacto con la fuente de anión
20 aceptor de electrones. El óxido sólido se puede calcinar o no
calcinar. Varios procesos para preparar soportes de activador
de óxido sólido adecuados para uso en la presente descripción
se describen con más detalle en las Patentes de Estados
Unidos Nos. 6,107,230; 6,165,929; 6,294,494; 6,300,271;
25 6,316,553; 6,355,594; 6,376,415; 6,388,017; 6,391,816;

6,395,666; 6,524,987; 6,548,441; 6,548,442; 6,576,583; 6,613,712; 6,632,894; 6,667,274; y 6,750,302; cada una de las cuales se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

5 De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido se puede tratar químicamente poniéndolo en contacto con un componente aceptor de electrones, típicamente una fuente de anión aceptor de electrones. Además, el material de óxido sólido,
10 opcionalmente se puede tratar químicamente con un ion metálico, y luego se calcina para formar un óxido sólido tratado químicamente que contiene-metal o impregnado con metal. De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido y fuente de anión
15 aceptor de electrones se pueden poner en contacta y calcinar simultáneamente.

El método por el cual el óxido se pone en contacto con el componente aceptor de electrones, típicamente una sal o un ácido de un anión aceptor de electrones, puede incluir,
20 pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro, y similares, o combinaciones de los mismos. Por lo tanto, después de cualquier método de puesta en contacto, la mezcla en contacto del óxido sólido, anión aceptor de electrones, y ion metálico
25 opcional, se puede calcinar.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el soporte de activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) se puede producir por un proceso que comprende: (i) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; y (ii) calcinar la primera mezcla para formar el soporte de activador de óxido sólido.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte de activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) se puede producir por un proceso que comprende: (i) poner en contacto un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un primer compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una primera mezcla; (ii) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada; (iii) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto fuente de anión aceptor de electrones para formar una segunda mezcla; y (iv) calcinar la segunda mezcla para formar el soporte de activador de óxido sólido.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente descripción, el soporte de activador de óxido sólido (es decir, óxido sólido tratado químicamente) se puede producir o forma poniendo en contacto el óxido sólido con el compuesto fuente de anión aceptor de electrones, en donde el compuesto

de óxido sólido se puede calcinar antes de, concurrente con, y/o subsiguiente a la puesta en contacto de la fuente de anión aceptor de electrones, y en donde hay una ausencia sustancial de compuestos aluminosilicatos, organoboro o organoborato, y compuestos iónicos ionizantes.

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

monóxido de carbono, se puede usar.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de ion haluro, ión sulfato, o una combinación de aniones, opcionalmente tratado con un ion metálico, y luego calcinado para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en la forma de un sólido particulado. Por ejemplo, el material de óxido sólido se puede tratar con una fuente de sulfato (denominado un "agente de sulfatación"), una fuente de ion cloruro (denominado un "agente de cloración"), una fuente de ion fluoruro (denominado un "agente de fluoración"), o una combinación de los mismos, y se calcina para proporcionar el soporte de activador de óxido sólido.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido fluorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido fluorado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de fluoración. Los iones fluoruro se pueden añadir al óxido formando una lechada del óxido en un solvente adecuado tal como alcohol o agua, incluyendo, pero no limitado a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos no limitantes de agentes de fluoración adecuados para uso en la presente descripción

incluyen ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitánico (H_2TiF_6), ácido hexafluorotitánico de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorocircónico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , análogos de los mismos, y similares, o combinaciones de los mismos. También se pueden emplear el ácido triflico y triflato de amonio. Por ejemplo, bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) se puede usar como el agente de fluoración, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido se puede tratar con un agente de fluoración durante la etapa de calcinación. Se puede emplear cualquier agente de fluoración capaz de hacer contacto completamente con el óxido sólido durante la etapa de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de fluoración descritos anteriormente, se pueden usar agentes de fluoración orgánicos volátiles. Los ejemplos no limitantes de agentes de fluoración orgánicos volátiles adecuados para uso en la presente descripción incluyen freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y similares, o combinaciones de los mismos. Las temperaturas de calcinación en general deben ser lo suficientemente altas para descomponer el compuesto y liberar el fluoruro. El fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o flúor (F_2) en sí también

se puede usar con el óxido sólido si se fluorura mientras se calcina. También se pueden emplear tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que contienen tetrafluoroborato (BF_4^-). Un método conveniente para poner en contacto el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar un agente de fluoración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

Del mismo modo, de acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido clorado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido clorado se puede formar poniendo en contacto un óxido sólido con un agente de cloración. Los iones cloruro se pueden añadir al óxido formando una lechada del óxido en un solvente adecuado. El óxido sólido se puede tratar con un agente de cloración durante la etapa de calcinación. Se puede usar cualquier agente de cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y completamente hacer contacto con el óxido durante la etapa de calcinación, tal como SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 , TiCl_4 , BCl_3 , y similares, o combinaciones de los mismos. También se pueden emplear agentes de cloración orgánicos volátiles. Los ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciertos freones (por ejemplo, freones que contienen cloro), perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de

carbono, tricloroetanol, y similares, o combinaciones de los mismos. El cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro en sí también se puede usar con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente de poner en contacto el óxido con el agente de cloración es vaporizar un agente de cloración en una corriente de gas usada para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

De acuerdo con un aspecto de esta descripción, la cantidad de iones haluro (por ejemplo, fluoruro, cloruro, etc.) presente antes de calcinar el óxido sólido puede ser generalmente desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 50% en peso, alternativamente desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 25% en peso, alternativamente desde aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 20% en peso, alternativamente desde aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 10% en peso, en peso del óxido sólido (por ejemplo, sílice-alúmina) antes de la calcinación. Una vez impregnado con el haluro, el óxido sólido halurado se puede secar por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitado a, filtración por succión seguida de evaporación, secado bajo vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado (por ejemplo, óxido sólido fluorado, óxido sólido clorado, etc.).

Del mismo modo, de acuerdo con todavía otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente puede comprender un óxido sólido sulfatado en la forma de un sólido particulado. El óxido sólido sulfatado puede comprender un sulfato y un componente de óxido sólido, tal como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido particulado. Opcionalmente, el óxido sólido sulfatado se puede tratar adicionalmente con un ion metálico de modo que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el óxido sólido sulfatado comprende sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada se forma por un proceso en donde la alúmina se trata con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este proceso se realiza generalmente formando una lechada de la alúmina en un solvente adecuado, tal como alcohol o agua, en donde se ha añadido la concentración deseada del agente de sulfatación. Los solventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno a tres alcoholes de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

De acuerdo con un aspecto de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presentes antes de calcinar el óxido sólido puede ser desde aproximadamente 1 a aproximadamente 25 partes en peso de iones sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De

acuerdo con otro aspecto de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presentes antes de la calcinación puede ser desde aproximadamente 2 a aproximadamente 20 partes en peso de iones sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. De acuerdo con todavía otro aspecto de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presentes antes de la calcinación puede ser desde aproximadamente 4 a aproximadamente 10 partes en peso de iones sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sólido sulfatado se puede secar por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitado a, filtración por succión seguida por evaporación, secado bajo vacío, secado por pulverización, y similares, aunque también es posible iniciar la etapa de calcinación inmediatamente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte de activador adecuado para uso en la preparación de las composiciones de catalizador de esta descripción comprende un soporte de activador de ion intercambiable, incluyendo, pero no limitado a compuestos de silicato y aluminosilicato o minerales, ya sea con estructuras estratificadas o no estratificadas, y combinaciones de los mismos. En otro aspecto de esta descripción, aluminosilicatos estratificados de ion

intercambiable tales como arcillas pilariadas se pueden usar como soportes de activador. Cuando el soporte de activador ácido comprende un soporte de activador de ion intercambiable, opcionalmente se puede tratar con al menos un
5 anión aceptor de electrones tales como los descritos anteriormente en la presente, aunque típicamente el soporte de activador de ion intercambiable no se trata con un anión aceptor de electrones.

De acuerdo con otro aspecto de la presente
10 descripción, el soporte de activador adecuado para uso en las composiciones de catalizador de la presente descripción puede ser, o puede comprender, una arcilla pilariada, tal como una montmorillonita pilariada, opcionalmente tratada con fluoruro, cloruro, o sulfato; alúmina fosfatada u otros
15 aluminofosfatos tratados opcionalmente con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos soportes de activador opcionalmente se puede tratar con un ion metálico, como se describe anteriormente en la presente para el soporte de activador de
20 óxido sólido.

De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, el soporte de activador de esta descripción comprende minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los soportes
25 de activador minerales de arcilla típicos incluyen, pero no

se limitan a, aluminosilicatos estratificados de ion intercambiable tales como arcillas pilariadas.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente descripción, los materiales de arcilla de esta descripción abarcan materiales, ya sea en su estado natural o que han sido tratados con diversos iones por humectación, intercambio iónico, o pilarización. Típicamente, el soporte de activador de material de arcilla de esta descripción comprende arcillas que han sido intercambiadas de ion con cationes grandes, incluyendo cationes polinucleares de complejo de metal altamente cargado. Sin embargo, los soportes de activador de material de arcilla de esta descripción también abarcan arcillas que han sido intercambiadas de ion con sales simples, incluyendo, pero no limitado a, sales de Al(III), Fe(II), Fe(III) y Zn(II) con ligandos tales como haluro, acetato, sulfato, nitrato, o nitrito.

De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, el soporte de activador comprende una arcilla pilariada. El término "arcilla pilariada" se usa para referirse a materiales de arcilla que han sido intercambiadas de ion con cationes grandes, típicamente polinucleares de complejo de metal altamente cargado. Los ejemplos no limitantes de tales iones incluyen iones de Keggin que pueden tener cargas tales como 7+, varios polioxometalatos, y otros iones grandes. Por lo tanto, el término "pilarización" se

refiere a una reacción de intercambio simple en la cual los cationes intercambiables de un material de arcilla son reemplazados con iones grandes, altamente cargados, tales como iones de Keggin. Estos cationes poliméricos luego son inmovilizados dentro de las capas intermedias de la arcilla y cuando se calcinan se convierten en "pilares" de óxido metálico, que soportan efectivamente las capas de arcilla como estructuras tipo columna. Por lo tanto, una vez que la arcilla se seca y se calcina para producir los pilares de soporte entre las capas de arcilla, la estructura reticular expandida se mantiene y la porosidad se mejora. Los poros resultantes pueden variar de forma y tamaño como una función del material pilariado y el material de arcilla de origen usado. La pilarización y arcillas pilariadas se describen con más detalle en: T.J. Pinnavaia, Science 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, Intercalation Chemistry, (S. Whittington and A. Jacobson, Eds.) Ch.3, pp 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patentes de Estados Unidos Nos. 4,452,910; 5,376,611; y 4,060,480; cada una de las cuales se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

El proceso de pilarización usa minerales de arcilla que tienen cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Se puede usar cualquier arcilla pilariada que puede mejorar la polimerización de olefinas en la composición de catalizador de la presente descripción. Por lo tanto, los

minerales de arcilla adecuados para la pilarización incluyen, pero no se limitan a, alofanos; esmectitas, tanto dioctaédricas (Al) como tri-octaédricas (Mg) y derivados de las mismas tales como montmorillonitas (bentonitas),
5 nontronitas, hectoritas, o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritas; arcillas de capas mezcladas; arcillas fibrosas incluyendo pero no limitado a sepiolitas, atapulgitas, y paligorskitas; una arcilla serpentina; illita; laponita; saponita; y cualquier
10 combinación de las mismas. En un aspecto, el soporte de activador de arcilla pilariada comprende bentonita o montmorillonita. El componente principal de bentonita es montmorillonita.

En algunos aspectos de esta descripción, la arcilla
15 pilariada se puede pretratar. Por ejemplo, una bentonita pilariada se puede pretratar por secado a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, típicamente nitrógeno seco, durante aproximadamente 3 horas, antes de ser añadida al reactor de polimerización. Aunque un pretratamiento ejemplar
20 se describe en la presente, debe entenderse que el pretratamiento se puede realizar a muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de etapas de temperatura y tiempo, todas las cuales están abarcadas por esta descripción.

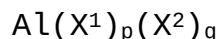
25 El soporte de activador usado para preparar las

composiciones de catalizador de la presente descripción se puede combinar con otros materiales de soporte inorgánicos, incluyendo, pero no limitado a, zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados, y similares. En un aspecto, los materiales de soporte típicos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, toria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, mezclas de los mismos, o cualquier combinación de los mismos.

En una modalidad, un proceso para fabricar soportes de activador que comprenden materiales de soporte inorgánicos puede incluir precipitación, co-precipitación, impregnación, gelificación, poro-gelificación, calcinación (hasta 900°C), secado por pulverización, secado por vaporización, secado rotatorio y calcinación, molienda, tamizado, y similares, o combinaciones de los mismos.

En una modalidad, un compuesto de organoaluminio adecuado para uso en la presente descripción comprende un compuesto de alquilaluminio. Por ejemplo, el compuesto de organoaluminio puede comprender un compuesto de trialquilaluminio, que tiene la fórmula general AlR_3 . Los ejemplos no limitantes de compuestos de trialquilaluminio adecuados para uso en la presente descripción incluyen triisobutilaluminio (TiBA o TiBAI); tri-n-butilaluminio

(TNBA); tri-octil-butilaluminio (TOBA); trietilaluminio (TEA); y/u otros complejos de alquil-aluminio adecuados, o combinaciones de los mismos. Adicionalmente, se pueden usar compuestos de alquilaluminio parcialmente hidrolizados y/o aluminoxanos. En una modalidad, el compuesto de organoaluminio comprende un compuesto representado por la fórmula general:



en donde X^1 es un haluro, grupo hidrocarbilo, grupo hidrocarbiloamino o combinaciones de los mismos; X^2 es un grupo hidrocarbilo que tiene hasta 18 átomos de carbono; p varía desde 0 a 2; y q es $(3 - p)$.

El polímero o resina (por ejemplo, copolímero de PE) se puede formar en varios artículos, incluyendo, pero no limitado a tuberías, botellas, juguetes, contenedores, utensilios, productos de película, tambores, tanques, membranas, láminas y revestimientos. Diversos procesos se pueden usar para formar estos artículos, incluyendo, pero no limitados a, extrusión, moldeo, moldeo rotacional, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoformación, película soplada, película fundida, moldeo por soplado, y similares. Después de la polimerización, los aditivos y modificadores se pueden añadir al copolímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la manufactura y para las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen

modificadores de superficie tales como agentes de deslizamiento, antibloqueos, agentes de pegajosidad; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; adyuvantes de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales, tales como retardantes de fuego, antiestáticos, depuradores, absorbentes, potenciadores de olor, y agentes de degradación.

El copolímero de PE puede incluir cualesquiera otros aditivos adecuados. Tales aditivos se pueden usar individualmente o en combinación y se pueden incluir en la composición de copolímero antes, durante o después de la preparación del copolímero de PE como se describe en la presente. Tales aditivos se pueden añadir a través de técnicas conocidas, por ejemplo durante una etapa de extrusión o composición tal como durante la peletización o procesamiento posterior en un artículo de uso final. En la presente la descripción se referirá a un copolímero de PE aunque también se contempla una composición de copolímero que comprende el copolímero de PE y uno o más aditivos.

En una modalidad, el copolímero de PE puede comprender un copolímero de polietileno (PE) catalizado con metalloceno reticulado. En tal modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado se puede obtener poniendo en contacto una resina de base (por ejemplo, una

resina de base de copolímero de PE) con un aditivo, tal como por ejemplo un modificador de peróxido. Como se usa en la presente, una "resina de base" se refiere a una resina que no ha sufrido una modificación para mejorar la procesabilidad del tipo descrito en la presente. En otras palabras, la resina de base se refiere al material de partida de copolímero de PE que se accede y modifica de acuerdo con la presente descripción. En consecuencia, la resina de base puede incluir resina de copolímero de PE virgen o "esponja" de reactor como se recupera de un proceso de polimerización y antes de la adición de cualquier aditivo o modificador y/o incluye resina de copolímero de PE recuperado de un proceso de polimerización que se ha sometido a un procesamiento adicional tal como peletización, que puede incluir la adición de un paquete de aditivos de base del tipo comúnmente añadido a resinas de copolímero de PE comerciales (por ejemplo, antioxidantes, estabilizador, etc.).

En una modalidad, una resina de base de copolímero de PE se puede tratar con un modificador de peróxido (por ejemplo, un modificador de peróxido se puede añadir a una resina de base de copolímero de PE) para producir un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado.

En una modalidad, una resina de base de copolímero de PE se puede tratar con un modificador de peróxido (por ejemplo, un modificador de peróxido se puede añadir a una

resina de base de copolímero de PE) para producir un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado de inducido con peróxido.

En una modalidad, el modificador de peróxido
 5 comprende un peróxido orgánico. Los ejemplos no limitantes de modificadores de peróxido adecuados para uso en la presente descripción incluyen 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(terc-amil-peroxi)ciclohexano; 1,1-di-(terc-butilperoxi)-
 10 3,3,5-trimetilciclohexano; carbonato de terc-butil-peroxi 2-etilhexilo; peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo; peroxipivalato de terc-amilo; peroxipivalato de terc-butilo; di-(3,5,5-trimetilhexanoil)peróxido; dilauroilperóxido; peróxido de didecanoilo; 1,1,3,3-tetrametilbutil-peroxi-2-
 15 etilhexanoato; peróxido de dibenzoilo; 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoil peroxi)hexano; peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo; peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo; peroxi isobutirato de terc-butilo; 00-t-amil-0-(monoperoxi-carbonato de 2-etilhexil); 00-t-butilo monoperoxi-carbonato de 0-
 20 isopropilo; 00-t-butil-0-(2-etilhexil) monoperoxi-carbonato; 4,4-di(t-butilperoxi)valerato de butilo; 3,3-di-(t-butilperoxi)butirato de etilo; y similares; o combinaciones de los mismos.

En una modalidad, el modificador de peróxido puede
 25 mejorar la procesabilidad del copolímero de PE (por ejemplo,

copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado), como se describirá en más detalle más adelante en la presente. Sin desear estar limitado por la teoría, el modificador de peróxido reticula las cadenas de copolímero y crea ramificación de cadena larga, mejorando de este modo las propiedades de fusión del copolímero de PE sin aumentar el peso molecular promedio del copolímero. Como se apreciará por un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, los polímeros de mayor peso molecular podrían impartir propiedades físicas y/o mecánicas deseadas a los artículos manufacturados (por ejemplo, tuberías); sin embargo, los polímeros de mayor peso molecular son más difíciles de procesar. Además, sin desear estar limitado por la teoría, la reticulación del copolímero de PE usando peróxidos podría tener un efecto similar a los polímeros de mayor peso molecular en las propiedades físicas y/o mecánicas de artículos manufacturados y resistencia de fusión y resistencia de asentamiento mejoradas, sin alterar la procesabilidad del copolímero.

En una modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado comprende reticulaciones. En tal modalidad, las reticulaciones pueden ser debido al tratamiento de una resina de base de copolímero de PE con un modificador de peróxido para producir el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado. En una modalidad, las

reticulaciones pueden comprender enlaces C-C establecidos entre hebras o cadenas de polímero en cualquier patrón. Como se apreciará por un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, el modificador de peróxido puede iniciar

5 reacciones de formación de radicales, creando así radicales en las hebras de polímero que permiten la formación de enlaces C-C entre las hebras de polímero. Además, como se apreciará por un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, cualquier hebra de polímero única puede ser

10 reticulada a más de otra hebra de polímero.

En una modalidad, se puede emplear el modificador de peróxido (por ejemplo, añadido a un copolímero de PE del tipo descrito en la presente) como un polvo, como una mezcla maestra, en un portador (por ejemplo, polipropileno,

15 carbonato de calcio, etc.), o combinaciones de los mismos.

En una modalidad, una resina de base de copolímero de PE se puede poner en contacto con desde aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 400 ppm de modificador de peróxido, alternativamente desde aproximadamente 50 ppm a

20 aproximadamente 350 ppm de modificador de peróxido, o alternativamente desde aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 300 ppm de modificador de peróxido, con base en el peso total de la resina de base de copolímero de PE. Como se apreciará por un experto en la técnica, y con la

25 ayuda de esta descripción, el modificador de peróxido se

añade a la resina de base durante una etapa de procesamiento (por ejemplo, extrusión, formación de tubería, etc.), y al finalizar tal etapa de tratamiento, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado resultante no contiene
5 ninguna cantidad sustancial de modificador de peróxido, ya que el modificador de peróxido se consume y/o se descompone durante la etapa de procesamiento. Sin desear estar limitado por la teoría, la vida media del modificador de peróxido es lo suficientemente corta de manera que al final de la etapa
10 de procesamiento en donde se empleó el modificador de peróxido, nada o sustancialmente nada de modificador de peróxido se puede encontrar en el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado resultante. En una modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado,
15 después del tratamiento para añadir el modificador de peróxido, comprende menos de aproximadamente 300 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 200 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 100 ppm de
20 modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 50 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 10 ppm de modificador de peróxido, alternativamente menos de aproximadamente 1 ppm de modificador de peróxido,
25 alternativamente menos de aproximadamente 0.1 ppm de

modificador de peróxido, o alternativamente menos de aproximadamente 0.01 ppm de modificador de peróxido, con base en el peso total del copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado.

5 En una modalidad, un monómero (por ejemplo, etileno) y comonómero se puede polimerizar usando las metodologías descritas en la presente para producir un copolímero del tipo descrito en la presente (por ejemplo, copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado). En
10 una modalidad, el comonómero puede comprender hidrocarburos insaturados que tienen desde 3 a 20 átomos de carbono. En una modalidad, el copolímero de PE es un polímero de etileno con uno o más comonómeros tales como alfa-olefinas. Los ejemplos no limitantes de alfa-olefinas adecuadas para uso como
15 comonómeros en la presente descripción incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y similares, y combinaciones de los mismos. En una modalidad, el comonómero comprende 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o
20 combinaciones de los mismos. En una modalidad, el comonómero comprende 1-hexeno.

 En una modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente puede comprender un comonómero en una cantidad mayor de
25 aproximadamente 0.5% en peso, alternativamente mayor de

aproximadamente 0.6% en peso, o alternativamente mayor de aproximadamente 1% en peso, con base en el peso total del copolímero.

En una modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar por una densidad desde aproximadamente 0.925 g/cc a aproximadamente 0.945 g/cc, alternativamente desde aproximadamente 0.930 g/cc a aproximadamente 0.942 g/cc, o alternativamente desde aproximadamente 0.934 g/cc a aproximadamente 0.939 g/cc, como se determina de acuerdo con ASTM D1505.

En una modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente es una resina bimodal. En la presente, la "modalidad" de una resina de copolímero (por ejemplo, copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado) se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de copolímero, frecuencia o número como una función de su peso molecular. La fracción en peso de copolímero se refiere a la fracción en peso de las moléculas de un tamaño dado. Una resina de copolímero puede tener dos o más componentes que pueden ser distinguibles uno de otro, por ejemplo con base en su composición individual y/o distribución de peso molecular. Una curva de distribución de peso molecular se puede preparar

para cada componente individual de la resina de copolímero.

Las curvas de distribución de peso molecular para los componentes individuales se pueden superponer sobre una gráfica común para formar la curva de distribución de peso para la resina polimérica como un todo. Tras dicha superposición, la curva resultante para la resina polimérica como un todo puede ser multimodal o mostrar n picos distintos que corresponden a n componentes de polímero de diferentes distribuciones de peso molecular. Por ejemplo, un polímero que tiene una curva de distribución de peso molecular que muestra un pico único se puede denominar como un polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos se puede denominar como un polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos se puede denominar como un polímero trimodal, etc. Los polímeros que tienen curvas de distribución de peso molecular que muestran más de un pico se pueden denominar colectivamente como polímeros (por ejemplo, copolímeros multimodales) o resinas multimodales. Además, los distintos picos pueden corresponder a componentes que presentan características distintas. Por ejemplo, un polímero o resina bimodal (por ejemplo, copolímero bimodal) puede mostrar dos distintos picos que corresponden a dos componentes individuales de diferentes pesos moleculares. La modalidad del polímero se puede determinar usando cualquier metodología

adecuada, tal como por ejemplo como se describe en ASTM D6474. La modalidad de polímero se podría determinar usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y/o cromatografía de permeación en gel (GPC).

5 En una modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado es una resina de copolímero de PE bimodal. En tal modalidad, el copolímero de PE comprende un componente de mayor peso molecular (HMW) y un componente de menor peso molecular (LMW). En tal modalidad, el componente
10 de HMW puede estar presente en el copolímero de PE en una cantidad desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso, alternativamente desde aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 25% en peso, o alternativamente desde aproximadamente 18% en peso a aproximadamente 22% en peso,
15 con base en el peso total del copolímero; mientras que el componente de LMW puede estar presente en el copolímero de PE en una cantidad desde aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, alternativamente desde aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 85% en peso, o
20 alternativamente desde aproximadamente 78% en peso a aproximadamente 82% en peso, con base en el peso total del copolímero. Los componentes individuales de la composición de copolímero (por ejemplo, copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado) se pueden obtener desconvolucionando
25 una GPC del copolímero como se describe en la Publicación de

Estados Unidos No. 20070298508 A1, que se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

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

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

en donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Todos los promedios de peso molecular se expresan en gramos por mol (g/mol) o Daltons (Da), o en kg/mol o kDa. El peso molecular promedio en número es el promedio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales y se puede calcular midiendo el peso molecular M_i de N_i moléculas de polímero, sumando los pesos, y dividiendo por el número total de moléculas de polímero, de acuerdo con la ecuación 2:

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

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

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

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

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar por una distribución de peso molecular (MWD) desde aproximadamente 4 a aproximadamente 18, alternativamente desde aproximadamente 6 a aproximadamente 16, o alternativamente desde aproximadamente 8 a aproximadamente 14. La MWD es la relación del M_w al M_n (M_w/M_n),

que también se puede denominar como el índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente como polidispersidad.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar además por un índice de fusión (MI) bajo una fuerza de 2.16 kg desde aproximadamente 0.2 gramos por 10 minutos (g/10 min) a aproximadamente 0.8 g/10 min, alternativamente desde aproximadamente 0.25 g/10 min a aproximadamente 0.75 g/10 min, o alternativamente desde aproximadamente 0.3 g/10 min a aproximadamente 0.7 g/10 min. El índice de fusión se refiere a la cantidad de un polímero que puede ser forzado a través de un orificio de indexador de fusión de diámetro de 0.0825 pulgadas (0.20 cm) cuando se somete a la fuerza indicada en diez minutos a 190°C, como se determina de acuerdo con ASTM D1238.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar además por un índice de fusión (I₅) bajo una fuerza de 5 kg desde aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 4 g/10 min, alternativamente desde aproximadamente 1.5 g/10 min a aproximadamente 3.5 g/10 min, o alternativamente desde aproximadamente 2 g/10 min a aproximadamente 3 g/10 min.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se

puede caracterizar adicionalmente por un índice de fusión de alta carga (HLCI) bajo una fuerza de 21.6 kg desde aproximadamente 6 g/10 min a aproximadamente 25 g/10 min, alternativamente desde aproximadamente 6 g/10 min a aproximadamente 20 g/10 min, alternativamente desde aproximadamente 8 g/10 min a aproximadamente 21 g/10 min, o alternativamente desde aproximadamente 11 g/10 min a aproximadamente 17 g/10 minutos.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar por el parámetro 'a' de Carreau-Yasuda desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 0.8, alternativamente desde aproximadamente 0.2 a aproximadamente 0.7, o alternativamente desde aproximadamente 0.2 a aproximadamente 0.6. El parámetro 'a' de Carreau-Yasuda (CY-a) se define como un parámetro de amplitud reológica. Amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizallamiento tipo ley de potencia y newtoniano para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de un polímero, que a su vez es una función de la estructura o arquitectura molecular del polímero. El parámetro CY-a se puede obtener asumiendo la regla de Cox-Merz y se calcula ajustando las curvas de flujo generadas en

los experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo modificado de Carreau-Yasuda (CY), que se representa por la ecuación 4:

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

en donde

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

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

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

a = parámetro de amplitud reológica;

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

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

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de ley de potencia n se mantiene a un valor constante (es decir, 0.1818). Las viscosidades de cizallamiento dinámico se pueden medir experimentalmente, y los datos se pueden ajustar a la ecuación de CY 4 para determinar los valores de η_o y otros parámetros reológicos. Los detalles de la importancia e

interpretación del modelo de CY y parámetros derivados se pueden encontrar en: C.A. Hieber and H.H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber and H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, *Dinamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2^a edición, John Wiley & Sons (1987), cada una de las cuales se incorpora como referencia en la presente en su totalidad.

La viscosidad de cizallamiento cero (η_0) o η_0 se refiere a la viscosidad del copolímero a una velocidad de cizallamiento cero y es indicativa de la estructura molecular de los materiales. Además, para las fusiones de polímero, la viscosidad de cizallamiento cero es a menudo un indicador útil de los atributos de procesamiento tal como la resistencia a la caída en la extrusión de tuberías, resistencia a la fusión en las tecnologías de espuma y moldeo por soplado y estabilidad de la burbuja en el soplado de películas. Por ejemplo, cuanto mayor es la viscosidad de cizallamiento cero, tanto mejor es la resistencia a la fusión o estabilidad de la burbuja. En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar por una viscosidad de cizallamiento cero (η_0), definida por la ecuación 4, en el rango desde aproximadamente 5.0×10^4 Pa-s a aproximadamente 8.0×10^5 Pa-s, alternativamente desde aproximadamente $5.0 \times$

10^4 Pa-s a aproximadamente 7.0×10^5 Pa-s, o alternativamente desde aproximadamente 6.0×10^4 Pa-s a aproximadamente 7.0×10^5 Pa-s.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar por un tiempo de relajación viscosa (τ_η), definido por la ecuación 4, desde aproximadamente 0.4 segundos a aproximadamente 11 segundos, alternativamente desde aproximadamente 0.5 segundos a aproximadamente 9 segundos, alternativamente desde aproximadamente 0.5 segundos a aproximadamente 8 segundos, o alternativamente desde aproximadamente 0.6 segundos a aproximadamente 7 segundos. La velocidad de relajación se refiere a los tiempos de relajación viscosa del copolímero y es indicativa de una distribución de tiempos de relajación asociados con la amplia distribución de pesos moleculares.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar adicionalmente por una η_{100} (eta_100) desde aproximadamente 1000 Pa-s a aproximadamente 4,000 Pa-s, alternativamente desde aproximadamente 1,000 Pa-s a aproximadamente 3,500 Pa-s, alternativamente desde aproximadamente 1,500 Pa-s a aproximadamente 3,000 Pa-s, o alternativamente desde aproximadamente 2,000 Pa-s a aproximadamente 3,000 Pa-s, en donde η_{100} es la viscosidad del

copolímero expresada en Pa-s y medida a 190°C y una velocidad de cizallamiento de 100 rad/s. Como se apreciará por un experto en la técnica, y con la ayuda de esta descripción, las mejoras en el procesamiento (por ejemplo, procesabilidad
5 mejorada) pueden incluir una disminución de la presión de cabeza durante un proceso de extrusión. La viscosidad a 100 rad/s es un indicador útil que se correlaciona con la presión de extrusión en los procesos de polímero: cuanto menor es la η_{100} tanto menor es la presión de cabeza, y se mejora más la
10 procesabilidad.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar por un módulo de Young desde aproximadamente 120 kpsi a aproximadamente 190 kpsi,
15 alternativamente desde aproximadamente 125 kpsi a aproximadamente 185 kpsi, o alternativamente desde aproximadamente 130 kpsi a aproximadamente 180 kpsi. El módulo de Young, que también se conoce como módulo de tracción o módulo elástico, se puede expresar en kpsi y es
20 una medida de la rigidez de un material, y se define generalmente como la relación del tensión a lo largo de un eje sobre la deformación a largo de ese eje en el rango del tensión en el cual se aplica la ley de Hooke (por ejemplo, la relación de la velocidad de cambio de tensión con la
25 deformación). El módulo de Young de un copolímero de PE se

puede determinar experimentalmente a partir de la pendiente de una curva de tensión-deformación creada durante las pruebas de tracción realizadas en una muestra de un material de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

5 En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar además por una resistencia a la tracción en la rotura mayor de aproximadamente 3,500 psi, alternativamente mayor de aproximadamente 4,000 psi, 10 alternativamente mayor de aproximadamente 4,500 psi, alternativamente desde aproximadamente 3,500 psi a aproximadamente 6,000 psi, alternativamente desde aproximadamente 4,000 psi a aproximadamente 5,500 psi, o alternativamente desde aproximadamente 4,500 psi a 15 aproximadamente 5000 psi. En general, la resistencia a la tracción en la rotura (también conocida como resistencia a la rotura) de un material (por ejemplo, un polímero) se puede definir como la tensión longitudinal máxima que un material (por ejemplo, un polímero) puede soportar antes del desgarró 20 (por ejemplo, antes que el material o copolímero se rompa), y se expresa comúnmente en psi. Además, la resistencia a la tracción en la rotura se refiere a la tensión de tracción en el momento que se destruye el material. La resistencia a la tracción en la rotura de un copolímero de PE se puede 25 determinar de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar además por una resistencia a la tracción, en fluencia, desde aproximadamente 2,600 psi hasta aproximadamente 3,000 psi, alternativamente desde aproximadamente 2,650 psi a aproximadamente 2,950 psi, o alternativamente desde aproximadamente 2,700 psi a aproximadamente 2,900 psi. En general, la resistencia a la tracción, en fluencia, (también conocida como punto de fluencia) de un material (por ejemplo, un polímero) se puede definir como la tensión a la que un material (por ejemplo, un polímero) comienza a deformarse plásticamente (en contraposición a elásticamente), y se expresa comúnmente en psi. Además, la resistencia a la tracción en fluencia se refiere a la tensión de tracción donde un aumento en la expansión es admitido sin un aumento en la ganancia de peso en una curva de tensión-deformación. La resistencia a la tracción en fluencia de un copolímero de PE se puede determinar de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar adicionalmente por un porcentaje de elongación a la rotura mayor de aproximadamente 450%, alternativamente mayor de aproximadamente 500%, alternativamente mayor de aproximadamente 550%,

alternativamente desde aproximadamente 450% a aproximadamente 800%, alternativamente desde aproximadamente 500% a aproximadamente 700%, o alternativamente desde aproximadamente 550% a aproximadamente 650%. Generalmente, el

5 porcentaje de elongación a la rotura (también conocido como resistencia a la rotura o tensión de fractura) de un material (por ejemplo, un polímero) se puede definir como la relación porcentual entre la longitud cambiada y longitud inicial después de la rotura del espécimen de prueba (por ejemplo,

10 material, polímero). El porcentaje de elongación a la rotura expresa la capacidad de un material para resistir cambios de forma sin formación de grietas. Además, la elongación a la rotura se refiere a la elongación que corresponde a la resistencia a la rotura en la tracción. El porcentaje de

15 elongación a la rotura de un copolímero de PE se puede determinar de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar adicionalmente por un porcentaje de

20 elongación en fluencia desde aproximadamente 8.0% a aproximadamente 20%, alternativamente desde aproximadamente 10% a aproximadamente 17%, o alternativamente desde aproximadamente 10% a aproximadamente 15%. Generalmente, el porcentaje de elongación en fluencia de un material (por

25 ejemplo, un polímero) se puede definir como la relación

porcentual entre la longitud en el punto de fluencia y la longitud inicial del espécimen de prueba (por ejemplo, material, polímeros), y se expresa comúnmente en psi. El porcentaje de elongación en fluencia de un copolímero de PE se puede determinar de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar adicionalmente por un tiempo de inducción oxidativa (OIT) mayor de aproximadamente 100 minutos (min), alternativamente desde aproximadamente 100 min a aproximadamente 350 min, alternativamente desde aproximadamente 150 min a aproximadamente 300 min, o alternativamente desde aproximadamente 190 min a aproximadamente 285 min. Generalmente, el OIT se puede definir como el tiempo entre la fusión de un material (por ejemplo, un polímero) y el inicio de la descomposición bajo condiciones isotérmicas, y se expresa comúnmente en min. Por lo general, la atmósfera es nitrógeno hasta la fusión y luego oxígeno. El OIT generalmente mide el nivel de estabilización térmica del material (por ejemplo, un polímero) probado y se puede realizar por calorimetría de barrido diferencial (DSC). El OIT de un copolímero de PE se puede determinar de acuerdo con ASTM D3895.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se

puede caracterizar además por una temperatura de inducción oxidativa mayor de aproximadamente 220°C, alternativamente desde aproximadamente 220°C a aproximadamente 325°C, alternativamente desde aproximadamente 225°C a aproximadamente 325°C, alternativamente desde aproximadamente 235°C a aproximadamente 325°C, o alternativamente desde aproximadamente 250°C a aproximadamente 325°C. Generalmente, la temperatura de inducción oxidativa de un material (por ejemplo, polímero) se puede definir como la temperatura del inicio de la oxidación. La temperatura de inducción oxidativa de un material (por ejemplo, polímero) se puede medir por DSC y se expresa comúnmente en °C. La temperatura de inducción oxidativa de un copolímero de PE se puede determinar de acuerdo con ASTM D3895.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar además por tener geles presentes en una cantidad de menos de aproximadamente 300 geles/pie cuadrado (sq.ft.), alternativamente menos de aproximadamente 250 geles/sq.ft., o, alternativamente menos de aproximadamente 200 geles/sq.ft., en donde los geles pueden tener un tamaño mayor de aproximadamente 200 micras. Generalmente, los geles son de mayor peso molecular y/o polímeros reticulados (por ejemplo, polietileno), en la forma de partículas discretas. Los geles en el copolímero de PE se midieron extruyendo una

película fundida de 1 mm de espesor en un extrusor de un solo tornillo de 1.25" (3.1 cm) Killion con un troquel de ranura. Un contador de gel OCS modelo FS5 (Sistemas de Control Óptico, GmbH) con una fuente de luz se utilizó en modo de transmisión con el nivel de grises ajustado a 170 para detectar el número de geles mayores de aproximadamente 200 micras de tamaño.

Los polímeros del tipo descrito en la presente (por ejemplo, copolímeros de PE) se pueden formar en artículos de manufactura o artículos de uso final usando cualquiera de las técnicas adecuadas conocidas en la técnica tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoformación, y fundición. Los polímeros del tipo descrito en la presente (por ejemplo, copolímeros de PE) pueden mostrar una procesabilidad mejorada, cuando se procesan en la presencia de modificadores de peróxido.

En una modalidad, el copolímero comprende PE (por ejemplo, copolímeros de PE) que se puede fabricar en una tubería por extrusión. La extrusión se refiere a un método de fabricación de una tubería polimérica que comprende extruir el polímero o copolímero en un estado fundido a través de un troquel para enfriar y formar la tubería polimérica. De aquí en adelante la descripción se referirá a la tubería de copolímero de PE aunque también se contemplan otros artículos poliméricos.

La extrusión de tuberías en los términos más simples se realiza transportando los gránulos de polímero sólidos a través de la acción de un tornillo giratorio seguido por la compactación y fusión de los gránulos a través de la aplicación de calor y fuerzas de cizallamiento; la fusión de polímero homogénea luego se transporta a un troquel para formar el perfil deseado finalmente. Para la fabricación de tuberías del extruido (fusión que sale del troquel), que es de forma anular, luego se forma y se enfría a través de una serie de tanques de enfriamiento con agua y vacío. Existen numerosos tipos de materias primas en la extrusión de tuberías. La materia prima de polímero puede ser una resina de polietileno pre-pigmentada o puede ser una mezcla de polietileno natural y concentrado de color (denominado como "mezclas de sal y pimienta"). En América del Norte, la materia prima más común para la extrusión de tuberías es "mezclas de sal y pimienta". En Europa y otras áreas del mundo, la materia prima más común para la extrusión de tuberías es resina de polietileno pre-pigmentada. La materia prima se controla rígidamente para obtener el producto terminado apropiado (tubería) y especificaciones de consumo finales. En una modalidad de "mezcla de sal y pimienta", el concentrado de color es una resina portadora de polietileno cargada con hasta 40 por ciento en peso de partículas de negro de carbono; este concentrado se introduce para mantener

la concentración de negro de carbono a aproximadamente 2.5 en peso en la tubería final. En otra modalidad de “mezcla de sal y pimienta”, el concentrado de color es una resina portadora de polietileno cargada con pigmentos de color amarillo o de otrocolor, y el concentrado se introduce hasta la concentración de 2.0 por ciento en peso de la formulación final.

El material de alimentación luego se alimenta en un extrusor. El sistema de extrusor más común para la producción de tuberías es un extrusor de un solo tornillo. El propósito del extrusor es fundir, homogenizar y transportar los gránulos de polietileno. Las temperaturas de extrusión típicamente varían desde 170°C a 260°C, dependiendo del diseño del tornillo del extrusor y las propiedades de flujo del polietileno.

En una modalidad, el material de alimentación comprende una resina de base de copolímero de PE del tipo descrito en la presente y un modificador de peróxido del tipo y cantidades descritas en la presente para producir un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado que tiene propiedades como se describe en la presente.

El polímero fundido (por ejemplo, copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado fundido) luego se pasa a través de un troquel anular para conformar la fusión. El polímero fundido, en la forma de un anillo, luego es

generalmente forzado a través de un tanque de conformación o formación mientras simultáneamente se enfría desde el exterior usando un pulverizador de agua. Mientras que el diámetro de la tubería es una consecuencia directa de las dimensiones del manguito de dimensionamiento y troquel, el espesor de pared de la tubería depende de la abertura del troquel y también la velocidad de agotamiento empleada.

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

Una gran cantidad de fallas de campo en aplicaciones de tuberías (por ejemplo, aplicaciones de tuberías de presión) son atribuibles al crecimiento lento de grietas (SCG). Esto ha llevado al desarrollo de muchas pruebas a escala de laboratorio, tal como la Prueba de Tracción Pennsylvania Edge-Notch (PENT; ASTM F1473), para

predecir la resistencia al SCG de varios polietilenos. En la prueba PENT, un espécimen de polietileno muescado se somete a arrastre por la aplicación de una carga de tracción constante a 80°C. La carga aplicada es tal que la tensión inicial es 2.4 MPa o 3.8 MPa. El tiempo hasta la falla se registra y se reporta. Un tiempo de falla más largo se correlaciona con una mayor resistencia al SCG. En términos generales, el aumento de la densidad de la resina disminuye los tiempos de falla PENT. La resistencia al crecimiento lento de grietas se puede cuantificar como tiempos de falla (por ejemplo, tiempos de falla PENT).

En una modalidad, una tubería de copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente puede exhibir una resistencia al crecimiento lento de grietas mayor de aproximadamente 500 h, alternativamente mayor de aproximadamente 1,000 h, o alternativamente mayor de aproximadamente 2000 h, en donde la resistencia al crecimiento lento de grietas se define como el tiempo de falla PENT.

Dado que una gran cantidad de fallas de campo en aplicaciones de tuberías (por ejemplo, tuberías de presión para transporte de gas) son atribuibles a un modo de fractura frágil se hace referencia como SCG, la resistencia al SCG de las tuberías a menudo se evalúa. Un método para evaluar la resistencia al SCG es determinando la relación de

estiramiento natural de tracción (NDR de tracción) de la resina. Hay alguna evidencia que la NDR de tracción está directamente relacionada con la resistencia al SCG del PE de manera que cuanto menor es la NDR de tracción tanto mayor será la resistencia al SCG. Una descripción de la correlación de SCG a NDR de tracción se puede encontrar en: E. Laurent, *Comprehensive Evaluation of the Long-Term Mechanical Properties of PE100 Resin Meeting the Requeriments of Modern Installation Techniques*, Plastic Pipes XI Proceedings of the International Conference, Woodhead Publishing Limited (2001); y en un artículo de L. Hubert, et. Al. publicado en 2002 en el Journal of Applied Polymer Science Volume 84 page 2308; cada uno de los cuales se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

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

Una prueba de impacto Charpy modificada, referida

como la Prueba de Impacto Charpy con Cuchilla Ranurada, ha surgido como un indicador útil de la resistencia a las fracturas de propagación rápida de grietas (RCP). Esta prueba Charpy modificado se describe en detalle en ASTM F2231. Esta

5 prueba implica la medición de la energía de impacto cuando una placa rectangular moldeada delgada (con una cuchilla ranurada) es impactada por un péndulo oscilante. Esta prueba se puede realizar a múltiples temperaturas; permitiendo a uno determinar la temperatura a la que el modo de falla cambia de

10 dúctil a frágil. Los resultados de esta prueba son los siguientes: (i) energía de impacto (i) (en Julios) a temperatura ambiente y (ii) la temperatura más baja a la que la falla fue claramente dúctil (rotura de bisagra con una energía de impacto > 0.15 J); por conveniencia, se hará

15 referencia a esta temperatura como la temperatura Charpy (por ejemplo, temperatura crítica dúctil a frágil Charpy, T_{db} Charpy). Generalmente hablando, una energía de impacto a temperatura ambiente más alta y una T_{db} Charpy menor significa que la tubería subsiguiente tendrá mejor resistencia a RCP.

20 La energía de impacto Charpy es una medida de la dureza al impacto de un artículo.

En una modalidad, una tubería de copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente puede exhibir una temperatura T_{db} Charpy desde

25 aproximadamente -35°C a aproximadamente -10°C ,

alternativamente desde aproximadamente -35°C a aproximadamente -15°C , o alternativamente desde aproximadamente -30°C a aproximadamente -20°C .

En una modalidad, una tubería de copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente puede exhibir una energía de impacto Charpy desde aproximadamente 0.9 J a aproximadamente 3.0 J, alternativamente desde aproximadamente 1.0 J a aproximadamente 3.0 J, alternativamente desde aproximadamente 0.9 J a aproximadamente 2.5 J, o alternativamente desde aproximadamente 1.6 J a aproximadamente 2.0 J, como se determina de acuerdo con la prueba de impacto Charpy con cuchilla ranurada ASTM F2231 a temperatura ambiente.

En una modalidad, una tubería de copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se puede caracterizar por el grado al que puede resistir la propagación rápida de grietas (RCP). La prueba de Estado Estable a Pequeña Escala (S4) es la norma actual para medir la resistencia a RCP de las tuberías de polietileno. En la prueba S4, los especímenes de tubería son siete diámetros largos y están sellados en ambos extremos y presurizados con aire. Típicamente, los especímenes de tubería se acondicionan externamente a la temperatura de prueba, y luego se mueven a la plataforma S4 para las pruebas. Un percutor de borde de cincel afilado impacta la tubería en un extremo e impulsa una

grieta de rápido recorrido a través de la sección principal de la tubería. Mientras que la grieta se propaga, los deflectores de disco interno espaciados a lo largo de la longitud de la tubería suprimen la descompresión axial por delante de este, de modo que la presión en la punta de la grieta es aproximadamente igual a la presión de prueba durante el curso completo de crecimiento de la grieta. Esto promueve el crecimiento de la grieta en estado estable. Además, en la prueba S4, una jaula de contención alrededor del espécimen impide la quema de la tubería. Esto también limita el modo de falla a la propagación de grietas en estado estable mientras minimiza la ruptura transitoria dúctil. Los detalles y procedimientos de la prueba S4 se describen en la norma ISO 13477. La prueba se puede realizar a una temperatura fija para determinar la presión crítica (P_c) requerida para sostener la RCP. Alternativamente, una serie de pruebas a una presión de operación dada/fija (normalmente 5 bar) y a varias temperaturas se puede usar para medir la temperatura crítica (T_c) para que la RCP sea sostenida. En términos generales, la temperatura de una tubería debe estar por debajo de un límite crítico incluso para que la RCP sea iniciada. Una vez que se inicia la RCP, la presión dentro de la tubería debe ser superior a un valor crítico para sostener la propagación de grietas en estado estable. Por lo tanto, para una tubería, la baja temperatura crítica S4 ($S4 T_c$) y

alta presión crítica S4 ($S4 P_c$) ayudará a minimizar las fallas de RCP. Cuanto menor sea la temperatura crítica S4 tanto mejor es, ya que resulta en un rango de temperaturas de uso final más amplio para la tubería.

5 En una modalidad, una tubería de copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente, que tiene un diámetro exterior nominal de 2 pulgadas (5.08 cm) con una relación de diámetro estándar ($SDR = OD/t$, donde t = espesor de la pared) de aproximadamente 11
10 (es decir, tubería 2"DR11), puede tener una temperatura crítica S4 desde aproximadamente -30°C a aproximadamente -10°C , alternativamente desde aproximadamente -25°C a aproximadamente -15°C , o alternativamente desde aproximadamente -25°C a aproximadamente -20°C , como se
15 determina de acuerdo con ISO 13477.

 En una modalidad, una tubería de copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente, que tiene un diámetro exterior nominal de 2 pulgadas (5.08 cm) con una relación de diámetro estándar ($SDR = OD/t$, donde t = espesor de la pared) de aproximadamente 11
20 (es decir, tubería 2"DR11), puede tener una presión crítica S4 mayor de aproximadamente 12 bar, alternativamente mayor de aproximadamente 10 bar, o alternativamente mayor de aproximadamente 5 bar, como se determina a 0°C de acuerdo con
25 ISO 13477.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente puede exhibir uno o más tipos de fractura de fusión durante la formación de fusión de polímero y procesamiento tal como moldeo por extrusión. El tipo, grado y condiciones bajo las cuales la fusión de polímero experimenta la fractura de fusión puede variar dependiendo de la microestructura del polímero. En general, el comportamiento de fractura de fusión de los polímeros se puede investigar usando reometría capilar.

La reometría capilar es una técnica mediante la cual una muestra se somete a extrusión a través de un troquel de dimensiones definidas y la caída de presión de cizallamiento a través del troquel se registra a velocidades de flujo volumétricas establecidas. En una modalidad, un copolímero de PE del tipo descrito en la presente se puede someter a un experimento de extrusión capilar para caracterizar su comportamiento de fractura de fusión. El experimento de extrusión capilar se puede realizar usando cualquier metodología adecuada. Por ejemplo, los experimentos de extrusión capilar se pueden realizar a 190°C, usando un reómetro capilar de doble perforación (Rosand RH-7, Malvern) opere en modo de velocidad constante. Un troquel capilar con 1 mm de diámetro y 16 mm de longitud y un troquel con orificio de 1 mm de diámetro se pueden usar. El ángulo de

entrada para los troqueles puede ser 180° , y la relación de contracción del barril de depósito al troquel puede ser aproximadamente 15. Una prueba de velocidad de cizallamiento por etapas se puede realizar para una muestra dada para
 5 obtener la velocidad de cizallamiento de pared aparente ($\dot{\gamma}_A$) y tensión de cizallamiento de pared aparente (σ_A) de acuerdo con la ecuación 5:

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

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

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

donde P_o es la presión medida del troquel con orificio y

20 $b = d(\log \dot{\gamma}_A)/d(\log \sigma_w)$. Los extruidos se pueden recoger a diferentes velocidades de cizallamiento y se capturan en imágenes usando un microscopio óptico para identificar las tensiones críticas de inicio y velocidades de cizallamiento de las fracturas de fusión.

25 Como se apreciará por un experto en la técnica, y

con la ayuda de esta descripción, la fractura de fusión experimental resulta realizada por la reometría capilar, en donde se puede observar que varias muestras visualmente son un proxy para el comportamiento de fractura de fusión del polímero.

En general, la tubería de plástico extruida que deja un troquel anular se puede solidificar en un tanque de enfriamiento largo pulverizando la superficie exterior con agua fría. La superficie interior de la tubería puede tomar mucho tiempo para solidificarse ya que la solidificación progresa radialmente hacia el interior. Esto podría resultar en un flujo de polímero fundido por el interior de la tubería. Este flujo por gravedad del extruido fundido se llama hundimiento, y puede causar graves no uniformidades en el espesor de pared de la tubería en particular en tuberías de pared gruesa de gran diámetro.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se pueden formar en tuberías que tienen un diámetro de hasta y mayor de aproximadamente 8 pulgadas (20.3 cm), alternativamente mayor de aproximadamente 10 pulgadas (25.4 cm), o alternativamente mayor de aproximadamente 12 pulgadas (30.48 cm). En tal modalidad, los tuberías formadas de copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente se pueden hundir sustancialmente

o estar libres de pandeo. En una modalidad, las tuberías formadas de un copolímero de PE (por ejemplo, resina de base de copolímero de PE) similar al copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente, pero que no se ha tratado con el modificador de peróxido, podría presentar problemas de hundimiento cuando el diámetro de las tuberías es mayor que aproximadamente 8 pulgadas (20.3 cm), alternativamente mayor que aproximadamente 10 pulgadas (25.4 cm), o alternativamente mayor que aproximadamente 12 pulgadas (30.48 cm). En una modalidad, una tubería de copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado se puede caracterizar por un espesor de pared de tubería uniforme, en donde la tubería puede tener un diámetro de hasta y mayor de aproximadamente 8 pulgadas (20.3 cm), alternativamente mayor de aproximadamente 10 pulgadas (25.4 cm), o alternativamente mayor de aproximadamente 12 pulgadas (30.48 cm).

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente cuando se forma en una tubería puede tener una magnitud de oscilación de presión de arrastre-adherencia que se disminuye por al menos 0.5%, alternativamente se disminuye por al menos 1%, o alternativamente se disminuye por al menos 5% en comparación con una resina de base de copolímero de PE de otra manera similar (por ejemplo, copolímero de PE que no se

ha tratado con un modificador de peróxido) que se formó en una tubería de dimensiones similares. Se cree que las fracturas de arrastre-adherencia (SSF) que se producen cuando la tensión de cizallamiento en la pared del troquel supera la tensión crítica. Cuando esto ocurre, la fusión sacude hacia adelante como un tapón, aliviando la presión detrás de esta y permitiendo que los segmentos de cadena orientados retrocedan un poco. Una vez que se alivia la presión, la velocidad de movimiento del polímero se ralentiza y se restablece la condición de límite sin arrastre. Durante SSF la presión dentro del troquel fluctúa y la salida de polímero es inestable. La magnitud de la oscilación de presión SSF se registra y correlaciona con el inicio de las fracturas de fusión.

En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente puede exhibir una procesabilidad mejorada como se indica por el valor N_{100} que es la curva de viscosidad de pendiente a frecuencia de 100 rad/s. El N_{100} es a menudo un indicador útil de la producción en los procesos de polímeros. En una modalidad, un copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado del tipo descrito en la presente puede tener un N_{100} que aumenta por al menos 2%, alternativamente aumenta por al menos 4%, o alternativamente aumenta por al menos 5% en comparación con un N_{100} de un copolímero de PE de otro

modo similar que no se ha tratado con un modificador de peróxido (por ejemplo, resina de base de copolímero de PE).

En una modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado puede ser un copolímero de etileno bimodal con más de aproximadamente 0.5% en peso de 1-hexeno, con base en el peso total del copolímero; catalizado con un sistema catalizador de metalloceno dual que comprende un metalloceno MTE-A caracterizado por la estructura (5) y un metalloceno MTE-B caracterizado por la estructura (15); y tratado con 100 ppm de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, con base en el peso total del copolímero; en donde el componente de HMW está presente en el copolímero en una cantidad desde aproximadamente 15% en peso a 25% en peso; y en donde el componente de LMW está presente en el copolímero en una cantidad desde aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 85% en peso, con base en el peso total del copolímero. En tal modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado se puede caracterizar por una η_0 mayor de aproximadamente 1×10^5 Pa-s, y por una η_{100} mayor de aproximadamente 1,900 Pa-s.

En una modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado puede ser un copolímero de etileno bimodal con más de aproximadamente 0.5% en peso de 1-hexeno, con base en el peso total del copolímero; catalizado con un sistema catalizador de metalloceno dual que comprende un

metalloceno MTE-A caracterizado por la estructura (5) y un metalloceno MTE-B caracterizado por la estructura (15); y tratado con 200 ppm de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, con base en el peso total del copolímero; en donde el componente de HMW está presente en el copolímero en una cantidad desde aproximadamente 15% en peso a 25% en peso; y en donde el componente de LMW está presente en el copolímero en una cantidad desde aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 85% en peso, con base en el peso total del copolímero. En tal modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado se puede caracterizar por una η_0 mayor de aproximadamente 2×10^5 Pa-s, y por una η_{100} mayor de aproximadamente 1,900 Pa-s.

En una modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado puede ser un copolímero de etileno bimodal con más de aproximadamente 0.5% en peso de 1-hexeno, con base en el peso total del copolímero; catalizado con un sistema catalizador de metalloceno dual que comprende un metalloceno MTE-A caracterizado por la estructura (5) y un metalloceno MTE-B caracterizado por la estructura (15); y tratado con 300 ppm de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, con base en el peso total del copolímero; en donde el componente de HMW está presente en el copolímero en una cantidad desde aproximadamente 15% en peso a 25% en peso; y en donde el componente de LMW está presente en el

copolímero en una cantidad desde aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 85% en peso, con base en el peso total del copolímero. En tal modalidad, el copolímero de PE catalizado con metalloceno reticulado se puede caracterizar por una η_0 mayor de aproximadamente 35×10^{-5} Pa-s, y por una η_{100} mayor de aproximadamente 2,000 Pa-s.

En una modalidad, los tuberías producidas de copolímeros de la presente descripción (por ejemplo, copolímeros de PE catalizados con metalloceno reticulados) ventajosamente pueden exhibir propiedades mecánicas (por ejemplo, propiedades de impacto, resistencia a la propagación de grietas, etc.) y procesabilidad mejoradas (por ejemplo, bajo hundimiento o flacidez), en comparación con las tuberías producidas de copolímeros de PE de otra manera similares que no se han tratado con un modificador de peróxido (por ejemplo, resina de base de copolímero de PE). En una modalidad, las tuberías producidas de copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de PE catalizados con metalloceno reticulados) pueden tener ventajosamente diámetros más grandes (por ejemplo, con la conservación de las propiedades mecánicas) en comparación con las tuberías producidas de copolímeros de PE de otra manera similares que no se han tratado con un modificador de peróxido (por ejemplo, resina de base de copolímero de PE). Generalmente, las tuberías de mayor diámetro se pueden manufacturar de

polímeros bimodales con un alto contenido de un componente de HMW. Sin embargo, los polímeros bimodales con un alto contenido de un componente de HMW son mucho más difíciles de procesar (por ejemplo, extruir) que los polímeros bimodales con un bajo contenido de un componente de HMW.

En una modalidad, los copolímeros de PE catalizados con metalloceno reticulados pueden permitir ventajosamente la fabricación de tuberías de hasta y mayores de 8 pulgadas (20.32 cm) de diámetro a temperaturas de fusión aceptables y sin hundimiento excesiva. Además, los copolímeros de PE catalizados con metalloceno reticulados pueden permitir ventajosamente la fabricación de tuberías de hasta y mayores de 8 pulgadas (20.32 cm) de diámetro manteniendo al mismo tiempo todas las propiedades clave de rendimiento requeridas para aplicaciones de tuberías de gas de densidad media. Tales y adicionales ventajas de los copolímeros de esta descripción (por ejemplo, copolímeros de PE catalizados con metalloceno reticulados) pueden ser evidentes para un experto en la técnica visualizando esta descripción.

EJEMPLOS

La materia objeto se ha descrito de forma general, los siguientes ejemplos se dan como modalidades particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de

ilustración y no pretenden limitar la especificación de las reivindicaciones a seguir de ninguna manera. Los siguientes procedimientos de pruebas se usaron para evaluar los diversos copolímeros y composiciones.

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

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

El índice de fusión (por ejemplo, MI, I_5 , HLMI) se midió de acuerdo con ASTM D1238.

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

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

Los geles se midieron en una película fundida de 1 mm de espesor usando un Contador de Gel OCS.

20 Los datos de fractura de fusión capilar se obtuvieron de experimentos de reometría capilar usando un microscopio óptico para identificar las tensiones críticas de inicio y velocidades de cizallamiento de las fracturas de fusión, como se describe anteriormente en la presente.

25 Las mediciones de reología se hicieron como sigue:

Las deformaciones se mantuvieron generalmente a un valor único a lo largo de un barrido de frecuencia, pero los valores de deformación mayores se usaron para muestras de baja viscosidad para mantener un par de torsión medible. Los valores de deformación menores se usaron para las muestras de alta viscosidad para evitar sobrecargar el transductor de par de torsión y mantener dentro de los límites viscoelásticos lineales de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la deformación a altas frecuencias si es necesario para evitar sobrecargar el transductor de par de torsión. Estos datos se ajustaron a la ecuación de Carreau-Yasuda para determinar la viscosidad de cizallamiento cero (η_0), tiempo de relajación viscosa (τ_η), y una medida de la amplitud de la distribución de tiempo de relajación (CY-a). El modelo de Carreau-Yasuda (CY) se representa por la Ecuación (4), como se describe anteriormente en la presente. Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de ley de potencia n se mantuvo a un valor constante de 0.1818.

20

EJEMPLO 1

25

Los copolímeros del tipo descrito en la presente (por ejemplo, resina de base de copolímero de PE, copolímeros de PE catalizados por metalloceno reticulados) se prepararon usando 1-hexeno como un comonómero y un sistema catalizador que comprende un complejo de metalloceno dual (por ejemplo,

Metaloceno MTE-A caracterizado por la estructura (5) y metaloceno MTE-B caracterizado por la estructura (15)), un soporte de activador de óxido sólido (por ejemplo, alúmina SSA) y un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, triisobutilaluminio (TiBA o TiBAI)). El metaloceno caracterizado por la estructura (5) es un metaloceno de Zr no puenteado, y el metaloceno caracterizado por la estructura (15) es un metaloceno de Zr puenteado. Las condiciones usadas para preparar diversas muestras de copolímero se describen en la Tabla 1.

Tabla 1

ID de Muestra#	1	2	3
	1	2	3
Condiciones del Reactor			
SSA al reactor (rondas/hr)	35	39	39
Metaloceno B al reactor (ppm)	0.48	0.32	0.31
Metaloceno A al reactor (ppm)	1.35	1.36	0.97
Tiempo de residencia de autoclave (min)	25	29	30
TiBA al Reactor (ppm)	24	53	80
Temperatura de Reacción (°F)	191	192	192
Etileno (% mol)	12	12	12
1-hexeno (% mol)	2	3	3
Velocidad de alimentación de H ₂ (lb/hr)	0.0022	0.0028	0.0028
Velocidad de alimentación de etileno (lb/hr)	42	44	44
Velocidad de alimentación de 1-hexeno (lb/hr)	3	2	3
Velocidad de alimentación total de i-C4 (lb/hr)	59	55	55
Concentración de sólidos (% en peso)	35	40	39
Producción de polímero (lb/hr)	36.7	40.8	40.2
Densidad (g/cc)	0.9348	0.938	0.9388
HLMI	6.51	14.6	16.4

Los copolímeros de PE de esta invención se produjeron usando el catalizador de metalloceno dual en un reactor de lechada de bucle único. Las condiciones del reactor de las relaciones de temperatura, hidrógeno, hexeno y catalizador (como se describe en la Tabla 1) se manipularon para obtener los componentes de bajo y alto peso molecular en la relación y ubicación de MW deseadas. La pelusa de reactor luego se terminó en un extrusor de doble tornillo con los antioxidantes primarios y secundarios y modificador de peróxido para obtener gránulos que luego se extruyeron con una mezcla madre de pigmento para producir tuberías de hasta 12" (30.48 cm) de diámetro.

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

Tabla 2

ID de muestra#	Modificador de peróxido [ppm]	Geles #/sq. ft., >200 micras	Densidad [g/cc]	HLMI [g/10min]	NDR de tracción [%]	h_0 [Pa.s]	Estabilidad térmica [°C]
1	0	20.5	0.9348	6.51	412	1.16E+05	267
4	55	26.7	0.9348	6.32	401	1.71E+05	261
5	110	25.3	0.9348	6.18	396	2.85E+05	266
6	220	118.7	0.9348	6.09	397	4.99E+05	268

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

10

EJEMPLO 2

La muestra # 2 y muestra # 3 de polímero se trataron con diversas cantidades de modificador de peróxido (por ejemplo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano), y se sometieron a experimentos de reología. Los parámetros de reología estimados y temperatura de fusión se exhiben en la Tabla 3. La muestra # 2 se trató con 100 ppm, 200 ppm, y 300 ppm de modificador de peróxido para producir la muestra # 9, muestra # 10, y muestra # 11, respectivamente. La muestra # 3 se trató con 100 ppm, 200 ppm, y 300 ppm de modificador de peróxido para producir la muestra # 12, muestra # 13, y muestra # 14, respectivamente. La muestra # 7 fue un polietileno de media densidad disponible comercialmente y se utilizó como control para la comparación. La muestra # 8 fue una resina de base de copolímero de PE obtenida de una manera

15

20

25

similar a la muestra # 1.

Tabla 3

ID de muestra #	Dinámica a 190			Tubería de 2" (5.08 cm)		Tubería de 8" (20.32 cm)		Tubería de 12" (30.48)	
	h_0 [Pa.s]	h_{100} [Pa.s]	N_100	Temp. de fusión [°F] (°C)	h_0 a temp. de fusión	Temp. de fusión [°F] (°C)	h_0 a temp. de fusión	Temp. de fusión [°F] (°C)	h_0 a temp. de fusión
7	5.79E+05	1639	0.4194	439 (226)	3.36E+05	470 (243)	2.67E+05	430 (221)	3.61E+05
8	1.90E+05	2519	0.2577	502 (261)	6.91E+04	530 (276)	5.73E+04	480 (248)	8.05E+04
2	8.07E+04	2061	0.2969	469 (242)	3.70E+04	497 (258)	3.05E+04	457 (236)	4.06E+04
9	1.31E+05	2083	0.3048	471 (243)	5.93E+04	498 (258.8)	4.90E+04	458 (236)	6.51E+04
10	2.19E+05	2023	0.3078	466 (241)	1.03E+05	494 (256)	8.37E+04	454 (234)	1.12E+05
11	3.64E+05	2100	0.3086	472 (244)	1.65E+05	499 (259)	1.34E+05	459 (237)	1.81E+05
3	7.47E+04	1934	0.3098	460 (237)	3.66E+04	489 (253)	2.97E+04	449 (231)	4.02E+04
12	1.28E+05	1945	0.3179	461 (238)	6.29E+04	490 (254)	5.10E+04	449 (231)	6.82E+04
13	2.39E+05	1974	0.3212	463 (239)	1.15E+05	491 (255)	9.38E+04	451 (232)	1.25E+05
14	4.31E+05	2048	0.3205	468 (242)	2.00E+05	496 (257)	1.63E+05	456 (235)	2.17E+05

La Tabla 3 enumera los parámetros de procesamiento estimados de los datos reológicos. La viscosidad de cizallamiento cero es proporcional a la resistencia a la fusión. η_{100} influye en la disipación de energía viscosa y temperatura de fusión, de modo que η_{100} es proporcional a la temperatura de fusión y presión de extrusión. Las temperaturas de fusión se estiman de los valores de η_{100} .

N_100 se correlaciona con la velocidad de salida. Estos datos demuestran que el tratamiento con peróxido mejora la resistencia de fusión y velocidad de salida, mientras se mantiene la temperatura de fusión relativamente baja y presión de extrusión.

EJEMPLO 3

La muestra # 2 y muestra # 3 de polímero se trataron con diversas cantidades de modificador de peróxido (por ejemplo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano), se sometieron a experimentos de reología y los datos se exhiben en la Figura 1A y la Figura 1B. La Figura 1A y Figura 1B exhiben curvas de viscosidad para resinas tratadas con peróxido (por ejemplo, copolímeros de PE catalizados con metaloceno reticulados) que muestran el aumento de las viscosidades en el rango de baja frecuencia, y por consiguiente una mejora de la resistencia de fusión.

EJEMPLO 4

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

Tabla 4

ID de muestra #	Liso a Mate		Transición de arrastre-adherencia		
	Tensión [kPa]	Velocidad de cizallamiento [s^{-1}]	Tensión [kPa]	Velocidad de cizallamiento [s^{-1}]	Magnitud [psi]
2	113	45	308	827	1111
9	90	25	314	823	1066
10	74	14	310	834	1019
11	67	10	307	821	978
3	122	59	318	808	1162
12	86	24	316	809	1055
13	87	24	316	800	1058
14	80	19	315	783	1023
15	108	17	259	258	759
7	74	19	237	584	522

La Tabla 4 muestra datos de fractura de fusión capilar. El tratamiento con peróxido reduce ligeramente la magnitud de oscilación de presión de arrastre-adherencia y la tensión de inicio y velocidad de cizallamiento de la transición mate. Sin embargo, las muestras tratadas con peróxido todavía tienen buen potencial de fractura de fusión de arrastre-adherencia. El tratamiento con peróxido aumenta la tensión de cizallamiento de transición liso a mate sobre la muestra comercial # 7, mejorando por lo tanto el potencial de fractura de fusión o reduciendo la probabilidad de aparición de fractura de fusión.

DESCRIPCIÓN ADICIONAL

Las siguientes son modalidades enumeradas proporcionadas como ejemplos no limitantes.

Una primera modalidad, que es un copolímero de

polietileno catalizado con metalloceno reticulado que tiene un componente de mayor peso molecular (HMW) y componente de menor peso molecular (LMW) en donde el componente de HMW está presente en una cantidad desde aproximadamente 10% en peso a
5 aproximadamente 30% en peso y en donde el componente de LMW está presente en una cantidad desde aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso.

Una segunda modalidad, que es el copolímero de la primera modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM
10 D1505 tiene una densidad desde aproximadamente 0.925 g/cc a aproximadamente 0.945 g/cc.

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

Una cuarta modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la tercera modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D1238 bajo una fuerza de 2.16 kg tiene un índice de fusión desde aproximadamente 0.2 g/10 min a
20 aproximadamente 0.8 g/10 min.

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

25 Una sexta modalidad, que es el copolímero de la

primera hasta la quinta modalidad que tiene un peso molecular promedio en peso desde aproximadamente 150 kg/mol a aproximadamente 250 kg/mol.

5 Una séptima modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la sexta modalidad que tiene un peso molecular promedio $\bar{z}$ desde aproximadamente 600 kg/mol a aproximadamente 800 kg/mol.

10 Una octava modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la séptima modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D1238 bajo una fuerza de 21.6 kg tiene un índice de fusión de alta carga desde aproximadamente 6 g/10 min a aproximadamente 25 g /10 minutos.

15 Una novena modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la octava modalidad que tiene un valor de CY-a desde aproximadamente 0.2 a aproximadamente 0.6.

Una décima modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la novena modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene un módulo de Young desde aproximadamente 120 kpsi a aproximadamente 190 kpsi.

20 Una decimoprimera modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la décima modalidad que tiene un tiempo de relajación viscosa desde aproximadamente 0.5 s a aproximadamente 8 s.

25 Una decimosegunda modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la decimoprimera modalidad que tiene una

η_0 (eta_0) desde aproximadamente 5.0×10^4 Pa-s a aproximadamente 8.0×10^5 Pa-s.

Una decimotercera modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la decimosegunda modalidad que tiene una η_{100} (eta_100) desde aproximadamente 1000 Pa-s a aproximadamente 4,000 Pa-s.

Una decimocuarta modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la decimotercera modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene un porcentaje de elongación a la rotura desde aproximadamente 450% a aproximadamente 800%.

Una decimoquinta modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la decimocuarta modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene un porcentaje de elongación en fluencia desde aproximadamente 8.0% a aproximadamente 20%.

Una decimosexta modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la decimoquinta modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene una resistencia a la tracción en la rotura desde aproximadamente 3,500 psi a aproximadamente 6,000 psi.

Una decimoséptima modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la decimosexta modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 y/o ISO 527 tiene una resistencia a la tracción en fluencia desde aproximadamente

2,600 psi a aproximadamente 3,000 psi.

Una decimoctava modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la decimoséptima modalidad que cuando se prueba de acuerdo con D3895 ASTM tiene un tiempo de inducción oxidativa mayor de aproximadamente 100 min.

Una decimonovena modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la decimoctava modalidad que cuando se prueba de acuerdo con D3895 ASTM tiene una temperatura de inducción oxidativa mayor de aproximadamente 220°C.

Una vigésima modalidad que es el copolímero de la primera hasta la decimonovena modalidad que tiene geles presentes en una cantidad de menos de aproximadamente 300/sq. ft., en donde los geles tienen un tamaño mayor de aproximadamente 200 micras.

Una vigésimo primera modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la decimonovena modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM F2231 tiene una energía de impacto Charpy desde aproximadamente 0.9 J a aproximadamente 3.0 J.

Una vigésimo segunda modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la vigésimo primera modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM F2231 tiene una temperatura de Charpy desde aproximadamente -35°C a aproximadamente -10°C.

Una vigésimo tercera modalidad, que es el

copolímero de la primera hasta la vigésimo segunda modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638 tiene una relación de estiramiento natural a la tracción desde aproximadamente 380% a aproximadamente 500%.

5 Una vigésimo cuarta modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la vigésimo tercera modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ASTM F1473 tiene una resistencia al crecimiento lento de grietas mayor de aproximadamente 500 h, en donde la resistencia al crecimiento lento de grietas se
10 define como el tiempo de falla PENT.

 Una vigésimo quinta modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la vigésimo cuarta modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ISO 13477 tiene una temperatura crítica S4 desde aproximadamente -30°C a aproximadamente -
15 10°C para una tubería 2"DR11.

 Una vigésimo sexta modalidad, que es el copolímero de la primera hasta la vigésimo quinta modalidad que cuando se prueba de acuerdo con ISO 13477 tiene una presión crítica S4 desde aproximadamente más de aproximadamente 12 bar como
20 se determina a 0°C para una tubería 2"DR11.

 Una vigésimo séptima modalidad, que es una tubería formada del copolímero de la primera hasta la vigésimo sexta modalidad.

 Aunque se han mostrado y descrito modalidades de la
25 invención, modificaciones de la misma se pueden hacer sin

apartarse del espíritu y enseñanzas de la invención. Las modalidades y ejemplos descritos en la presente son solamente ejemplares, y no pretenden ser limitantes. Muchas variaciones y modificaciones de la invención descritas en la presente son posibles y están dentro del alcance de la invención. Donde rangos o limitaciones numéricas se indican expresamente, tales rangos o limitaciones expresados deben entenderse que incluyen rangos o limitaciones iterativos de magnitud similar que caen dentro de los rangos o limitaciones expresamente indicados (por ejemplo, desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor de 0.10 incluye 0.11, 0.12, 0.13, etc.). El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación se entiende que significa que se requiere que el elemento objeto, o alternativamente, no se requiere. Ambas alternativas están destinadas a estar dentro del alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, que tiene, etc. debe entenderse que proporciona apoyo a términos más específicos tales como que consiste de, que consiste esencialmente de, comprendido sustancialmente de, etc.

En consecuencia, el alcance de la protección no está limitado por la descripción establecida anteriormente, pero sólo está limitado por las reivindicaciones que siguen, este alcance incluye todos los equivalentes de la materia

objeto de las reivindicaciones. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan en la especificación como una modalidad de la presente invención. Por lo tanto, las reivindicaciones son una descripción más y son una adición a la descripción detallada de la presente invención. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente se incorporan como referencia, en la medida en que proporcionan detalles ejemplares, de procedimiento u otros suplementarios a los descritos en la presente.

15

20

25