

TUBERÍAS QUE INCLUYEN COMPOSICIONES DE POLIETILENO

MULTIMODAL DE ALTA DENSIDAD

CAMPO

5

La presente invención se relaciona con tuberías que incluyen composiciones de polietileno multimodal y métodos para fabricar las mismas.

10

INTRODUCCIÓN

Las composiciones de polietileno se pueden formar en artículos útiles usando procesos de moldeo y extrusión. Tales artículos incluyen recipientes, películas y tuberías.

15 Al extrudir composiciones de polietileno, generalmente es deseable que las composiciones de polietileno tengan un menor peso molecular y una menor viscosidad, en particular, en condiciones de cizallamiento que tienen lugar al formar tuberías, de manera que las composiciones de polietileno se

20 puedan procesar con mayor facilidad. Sin embargo, las composiciones de polietileno que tienen un menor peso molecular no logran un equilibrio deseable de resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR) y rigidez necesario para aplicaciones de tuberías, ya que una menor

25 viscosidad de fusión y/o mayor densidad (p. ej., mayor que 0,935 g/cc) pueden producir una ESCR indeseable.

Los intentos de lograr un equilibrio deseable de rigidez y ESCR incluyen la introducción de catalizadores de distribución de peso molecular estrecha en sistemas de reactor dual para producir composiciones de polietileno multimodal. Con composiciones multimodales en sistemas de reactor dual, es posible aumentar la resistencia al agrietamiento por esfuerzo al aumentar el peso molecular o aumentar el contenido de comonomero de la fracción de alto peso molecular, lo que a su vez disminuye la densidad. Sin embargo, alterar la mayor fracción molecular puede aumentar la viscosidad y disminuir la rigidez, y producir composiciones multimodales en un sistema de reactor dual o múltiple puede tener un costo prohibitivo y menos sostenible. Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de tuberías que comprendan composiciones de polietileno multimodales de alta densidad que puedan producirse en un solo reactor, pueden procesarse con mayor facilidad y pueden proporcionar un equilibrio deseable de propiedades tales como flexibilidad, rigidez y ESCR.

SUMARIO

La presente invención proporciona una tubería que comprende una composición de polietileno multimodal de alta densidad, así como un proceso para fabricar

tuberías que comprenden la composición de polietileno multimodal de alta densidad. El polietileno multimodal de alta densidad, en algunas modalidades, puede proporcionar un índice de fusión y un comportamiento de adelgazamiento
5 que ayuda a la procesabilidad mientras mantiene un equilibrio de propiedades físicas deseables para formar tuberías.

En un primer aspecto, la presente invención se relaciona con una tubería que comprende una composición
10 de polietileno multimodal de alta densidad. En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad comprende más que 40 % en peso de un componente de alto peso molecular y menos que 60 % en peso de un componente de bajo peso molecular, basado en
15 el peso total de la composición de polietileno multimodal, en donde la composición de polietileno multimodal tiene:

- a. una densidad mayor que 0,950 g/cm³;
- b. un índice de fusión de carga alta (I₂₁) de
20 20,0 a 35,0 g/10 min;
- c. una viscosidad a 0,1 rad/s mayor que 30.000 Pas;
- d. una relación de adelgazamiento por cizallamiento de 15,0 a 25,0;
- 25 e. un módulo de endurecimiento por deformación mayor que 30,00 MPa;

- f. un valor de PENT mayor que 30 horas; y
- g. una M_z/M_w mayor que 5,5.

En un segundo aspecto, la presente invención se relaciona con un proceso para fabricar una tubería que comprende la composición de acuerdo con modalidades del primer aspecto. En algunas modalidades, el proceso para fabricar una tubería comprende formar una composición de polietileno multimodal de alta densidad de acuerdo con modalidades descritas en la presente descripción y extrudir la composición de polietileno multimodal de alta densidad para formar una tubería, en donde el polietileno multimodal de alta densidad se forma mediante la polimerización de monómero de etileno y un comonómero de alfa-olefina en presencia de un sistema catalizador bimodal en una única polimerización en fase gaseosa (GPP); en donde el sistema catalizador bimodal consiste esencialmente en un catalizador de metalloceno, un catalizador no metalloceno de sitio único que es un catalizador de bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina, opcionalmente un material huésped, y opcionalmente un activador; en donde el material huésped, cuando está presente, se selecciona de al menos uno de un líquido de hidrocarburo inerte y un soporte sólido; en donde el catalizador de metalloceno es un producto de reacción de activación de contacto de un activador con un complejo metal-ligando de fórmula $(R_{1-2}Cp)((alquilo)_1-$

3indenilo)MX₂, en donde R es hidrógeno, metilo o etilo; cada alquilo es independientemente un alquilo (C₁-C₄); M es titanio, circonio o hafnio; y cada X es independientemente un haluro, un alquilo (C₁ a C₂₀), un aralquilo (C₇ a C₂₀),
5 un arilo (C₆ a C₁₂) sustituido con alquilo (C₁ a C₆), o un bencilo sustituido con alquilo (C₁ a C₆); y en donde el catalizador de bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina es un producto de reacción de activación de poner en contacto un activador con un
10 bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina ZrR¹₂, en donde cada R¹ se selecciona independientemente de F, Cl, Br, I, bencilo, -CH₂Si(CH₃)₃, un alquilo (C₁-C₅) y un alquenilo (C₂-C₅).

Estas y otras modalidades se describen con mayor
15 detalle en la Descripción detallada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La **Figura 1** es un cromatograma GPC absoluto de
20 los ejemplos inventivos y comparativos descritos a continuación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

A menos que se indique de cualquier otra manera, sea implícito a partir del contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en el peso, todas las temperaturas son en °C, y todos los métodos de prueba son actuales a la fecha de presentación de esta descripción.

El término “composición”, como se usa en la presente descripción, se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término “polímero” significa un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero como se define más adelante, y el término interpolímero como se define más adelante. Pueden incorporarse cantidades mínimas de impurezas (por ejemplo, residuos del catalizador) en y/o dentro del polímero. Un polímero puede ser un polímero único o una mezcla de polímeros, que incluyen las mezclas de polímeros que se forman *in situ* durante la polimerización.

Como se usa en la presente descripción, el término “homopolímero” se refiere a polímeros preparados

con un solo tipo de monómero, con la comprensión de que se pueden incorporar cantidades mínimas de impurezas en la estructura del polímero.

El término "interpolímero", como se usa en la presente descripción, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye, por tanto, copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

Como se usan en la presente descripción, los términos "polímero a base de olefina" o "poliolefina" se refieren a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, pueden comprender uno o más comonómeros.

La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en la presente descripción, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria (>50 % en moles) de unidades derivadas de monómero de etileno, y las unidades restantes derivadas de una o más α -olefinas. Las α -olefinas típicas usadas en la formación de interpolímeros de etileno/ α -olefina son alquenos C₃-C₁₀.

Como se usa en la presente descripción, la expresión "copolímero de etileno/ α -olefina" se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria (>50 % molar) de monómero de etileno y una α -olefina como los únicos dos tipos de monómero.

El término "alfa-olefina" o " α -olefina", como se usa en la presente descripción, se refiere a un alqueno que tiene un enlace doble en la posición primaria o alfa (α).

"Polietileno" o la expresión "polímero a base de etileno" significarán polímeros que comprenden una cantidad mayoritaria (>50 % molar) de unidades derivadas de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (es decir, unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de baja densidad catalizado en sitio único, que incluye resinas de baja densidad tanto lineales como sustancialmente lineales (m-LLDPE); plastómeros a base de etileno (POP, por sus siglas en inglés) y elastómeros a base de etileno (POE, por sus siglas en inglés); polietileno de media densidad (MDPE, por sus siglas en inglés); y polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés).

El término “HDPE” se refiere a polietilenos que tienen densidades mayores que aproximadamente 0,935 g/cm³ y hasta aproximadamente 0,980 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de mono o bis-ciclopentadienilo sustituido (típicamente denominados metalloceno), catalizadores de geometría restringida, catalizadores de piridilamina, catalizadores de fosfinimina y catalizadores de ariloxiéter polivalente (típicamente denominados bisfenil fenoxi).

El término “multimodal” significa composiciones que pueden caracterizarse por tener al menos dos (2) componentes poliméricos o subcomponentes con diferentes pesos moleculares y/o diferentes contenidos de comonómero. En una modalidad, multimodal puede definirse por tener al menos dos picos distintos en un cromatograma de cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) absoluto que muestra la distribución de pesos moleculares de la composición. El término “bimodal” significa composiciones que pueden caracterizarse por tener dos (2) componentes poliméricos o subcomponentes con diferentes pesos moleculares y/o diferentes contenidos de comonómero. En una modalidad, bimodal puede definirse por tener dos picos distintos en un cromatograma de cromatografía de permeación en gel (GPC) absoluta que

muestra la distribución de pesos moleculares de la composición. Todos los valores de medición de GPC (p. ej., Mw, Mn, Mz) mencionados en la presente descripción son mediciones de GPC absoluta proporcionadas de acuerdo con los métodos de prueba descritos a continuación. Una persona del oficio de nivel medio entiende la diferencia entre las mediciones de GPC absoluta y GPC de convención.

Las expresiones “que comprende”, “que incluye”, “que tiene” y sus derivados no excluyen la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas con el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de cualquier otra manera, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier mención sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente.

La tubería descrita en la presente descripción comprende una composición de polietileno multimodal de alta densidad. La composición de acuerdo con las

modalidades descritas en la presente descripción comprende un componente de alto peso molecular (HMW) y un componente de bajo peso molecular (LMW). “Peso molecular alto” significa que se calcula que el componente de HMW
5 tiene un peso molecular mayor que el componente de LMW, y “menor peso molecular” significa que se calcula que el componente de LMW tiene un peso molecular menor que el componente de HMW. La composición es multimodal. En algunas modalidades, la composición es bimodal y consiste
10 en un componente de HMW y un componente de LMW.

El componente de HMW es un copolímero de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina. El componente de LMW es también un copolímero de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina. Los comonómeros de alfa-olefina pueden tener 3 a 10 átomos de carbono o 3 a 8
15 átomos de carbono. Los comonómeros de alfa-olefina ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. En algunas
20 modalidades, los comonómeros de alfa-olefina se pueden seleccionar del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, o del grupo que consiste en 1-buteno y 1-hexeno, o del grupo que consiste en 1-hexeno o 1-octeno. En algunas modalidades, el componente de HMW es un
25 copolímero de etileno catalizado por no metaloceno. En algunas modalidades, el componente de LMW es un

copolímero de etileno catalizado por metaloceno. Como se analiza a continuación, el componente de HMW y el componente de LMW pueden polimerizarse en un solo reactor en presencia de sistema catalizador bimodal.

5 La composición de polietileno multimodal de alta densidad comprende más que 40 % en peso de un componente de alto peso molecular y menos que 60 % en peso de un componente de bajo peso molecular. La composición de polietileno multimodal de alta densidad puede comprender
10 más que 40 % en peso, más que 42 % en peso, más que 45 % en peso, más que 46 % en peso o más que 47 % en peso del componente de HMW, o de 40 a 60 % en peso, o de 45 a 55 % en peso, o de 47 a 53 % en peso del componente de HMW, basado en el peso total de la composición. La composición
15 de polietileno multimodal de alta densidad puede comprender menos que 60 % en peso, menos que 55 % en peso, menos que 54 % en peso o menos que 53 % en peso del componente de LMW, o de 40 a 60 % en peso, o de 45 a 55 % en peso, o de 47 a 53 % en peso del componente de LMW,
20 basado en el peso total de la composición. Sin limitarse a la teoría, se cree que la concentración del componente de HMW en la composición contribuye a la dureza y ayuda a administrar una ramificación de cadena corta que promueve el entrelazado de cadena y mejora las propiedades tales
25 como crecimiento lento de grietas.

En algunas modalidades, el componente de HMW tiene un Mw de 300.000 g/mol a 400.000 g/mol, un Mn de 80.000 a 120.000 g/mol, un Mz de 900.000 a 1.000.000 g/mol, o un Mw/Mn de 2,0 a 5,5, cuando se mide de acuerdo con los métodos de prueba a continuación. En algunas modalidades, el componente de LMW tiene un Mw de 10.000 a 30.000 g/mol, un Mn de 3.000 a 7.000 g/mol, un Mz de 20.000 a 90.000 o un Mw/Mn de 2,5 a 5,0, cuando se mide de acuerdo con los métodos de prueba a continuación.

La composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene una densidad mayor que 0,950 g/cm³. En algunas modalidades. la composición de polietileno multimodal de alta densidad puede tener una densidad mayor que 0,951 g/cm³ o mayor que 0,952 g/cm³ o de 0,950 g/cm³ a 0,960 g/cm³. o de 0,951 a 0,957 g/cm³. o de 0,952 a 0,955 g/cm³.

La composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un índice de fusión de carga alta (I₂₁) de 20,0 a 35,0 g/10 min. En algunas modalidades. la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un índice de fusión de carga alta (I₂₁) de 21,0 a 33,0 g/10 min. de 23,0 g/10 min a 33,0 g/10 min. de 27,0 a 31,0 g/10 min.

La composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene una viscosidad compleja a 190 °C y 0,1 radianes por segundo (rad/s) de más que 30.000

Pascales-segundos (Pas). En algunas modalidades, la viscosidad a 190 °C y 0,1 rad/s puede ser mayor que 31.000 Pas, mayor que 32.000 Pas, mayor que 40.000 Pas, o de 30.000 Pas a 50.000 Pas.

5 La composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un índice de adelgazamiento por cizallamiento de 15,0 a 25,0. Por lo tanto, el término “índice de adelgazamiento por cizallamiento” se refiere a una relación de una viscosidad compleja de un polímero a
10 una frecuencia de 0,1 rad/s a una relación de una viscosidad compleja del polímero a una frecuencia de 100 rad/s. Todos los valores individuales y subrangos de 15,0 a 25,0 se describen e incluyen en la presente descripción. Por ejemplo, en algunas modalidades, la
15 composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un índice de adelgazamiento por cizallamiento de 17,0 a 24,0, de 18,0 a 23,0, de 19,0 a 22,0, o de 20,0 a 21,0. El índice de adelgazamiento por cizallamiento en el rango especificado contribuye a una procesabilidad
20 mejorada para la fabricación de tuberías que tienen propiedades deseables tales como dureza y rigidez.

 La composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un valor PENT mayor que 30 horas. En algunas modalidades, el polietileno multimodal de alta
25 densidad tiene un valor PENT mayor que 40 horas, mayor que 45 horas, mayor que 50 horas, mayor que 60 horas,

mayor que 100 horas, mayor que 200 horas, mayor que 300 horas, mayor que 400 horas, mayor que 500 horas o mayor que 600 horas.

La composición de polietileno multimodal de alta
5 densidad tiene una M_z/M_w mayor que 5,5. En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene una M_z/M_w mayor que 5,7, o mayor que 6,0.

En algunas modalidades, la composición de
10 polietileno multimodal de alta densidad tiene una distribución de peso molecular de GPC absoluta, donde la distribución de peso molecular de GPC absoluta tiene un primer pico, un mínimo local y un segundo pico en un rango de $\text{Log}(\text{peso molecular})$ de 3,5 a 6,0, en donde el mínimo
15 local es un punto de inflexión entre el primer pico y el segundo pico, y el primer pico corresponde al componente de bajo peso molecular y el segundo pico corresponde al componente de alto peso molecular. Dentro de este rango de $\text{Log}(\text{peso molecular})$ de 3,5 a 6,0, un primer y luego un
20 segundo derivado de los datos igualmente espaciados produce tres puntos de inflexión para una distribución de peso molecular bimodal. Dos puntos de inflexión positivos, los valores derivados que van de valores positivos a negativos como $\text{Log}(\text{peso molecular})$ aumentan, y un punto de
25 inflexión negativo, los valores derivados que van de negativo a positivo como $\text{Log}(\text{peso molecular})$ aumentan. El

mínimo local está ubicado entre el primer pico y el segundo pico. El primer pico, que puede designarse como el máximo local ($M_{\text{máx1}}$), es el peso molecular en el punto de inflexión que corresponde al componente de bajo peso molecular y el segundo pico, que puede designarse como el máximo local ($M_{\text{máx2}}$), es el peso molecular en el punto de inflexión que corresponde al componente de alto peso molecular. El mínimo local es el menor valor de peso molecular entre el primer pico y el segundo pico y es el punto de inflexión negativo entre el primer pico y el segundo pico. Un experto en la técnica entiende que el cromatograma de GPC se relaciona con la arquitectura molecular de la composición de polietileno multimodal de alta densidad y es, en parte, un resultado del sistema de catalizador particular usado para formar la composición. Se ha descubierto que, de acuerdo con las modalidades descritas en la presente descripción, un tipo particular de catalizador es adecuado para producir la composición de polietileno multimodal de alta densidad en un solo reactor y, de manera relacionada, de administrar un cromatograma de GPC específico, mientras que las composiciones de la técnica anterior con características similares o sistemas de catalizadores diferentes no se pueden elaborar en un sistema de reactor único, administrar el cromatograma de GPC específico y/o proporcionar las propiedades deseables descritas en la presente descripción. En algunas

modalidades, el cromatograma de GPC absoluta tiene un primer pico, un mínimo local y un segundo pico en un rango de Log(peso molecular) de 3,5 a 5,8 o de 3,5 a 5,5.

La composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un módulo de endurecimiento por deformación mayor que 30,00 MPa, o mayor que 32,00 MPa, o mayor que 34,00 MPa, o mayor que 38,00 MPa, o mayor que 44,00 MPa, o mayor que 48,00 MPa. En algunas modalidades, el módulo de endurecimiento por deformación es menor que 70,00 MPa, menor que 60,00 MPa o menor que 55,00 MPa. Sin limitarse a la teoría, se cree que el módulo de endurecimiento por deformación está relacionado con la cantidad de entrelazado de cadena en la composición, que a su vez suministra propiedades mecánicas deseables tales como PENT y ESCR.

En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene una relación I_{21}/I_5 de 25 a 35. Todos los valores individuales y subrangos de 25 a 35 se describen e incluyen en la presente descripción. Por ejemplo, la composición de polietileno multimodal de alta densidad puede tener una relación I_{21}/I_5 de 25 a 35, de 25 a 33, de 25 a 31. En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal tiene un índice de fusión (I_5) de 0,50 a 1,50 g/10 min, o de 0,60 a 1,30 g/10 min, o de 0,70 a 1,20 g/10 min.

En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un catalizador metálico residual de al menos 0,2 ppm en peso combinado de al menos circonio, titanio y/o hafnio por un
5 millón de partes de la composición. En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un catalizador metálico residual de al menos 0,2 ppm de circonio por cada millón de partes de la composición.

10 En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de más que 175.000 g/mol, o más que 180.000 g/mol, o más que 190.000 g/mol, o más que 200.000 g/mol. En algunas modalidades, la composición
15 de polietileno multimodal de alta densidad tiene un índice de fusión (I_2) de 0,20 a 0,40 g/10 min, o de 0,22 a 0,38 g/10 min, o de 0,24 a 0,36 g/10 min, o de 0,26 a 0,34 g/10 min. En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un I_{21}/I_2 de
20 90 a 110 o de 95 a 105. En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) mayor que 20,0, o de 10,0 a 30,0, o de 15,0 a 25,0, o de 20,0 a 25,0, o de 20,0 30,0.

25 En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un módulo

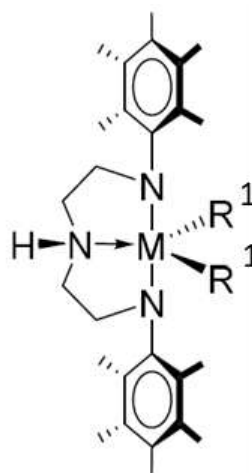
secante a 2 % mayor que 130 ksi (896 MPa). En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad tiene un valor ESCR mayor que 1000 horas.

La composición de polietileno multimodal de alta densidad de la presente invención es adecuada para la fabricación de tubería. En algunas modalidades, la tubería es una tubería de conducto o tubería sin presión. Las tuberías de conducto deben cumplir o exceder la clasificación de células D3350 PE224420C/E. Las características de la composición de polietileno multimodal de alta densidad, que incluyen su densidad y propiedades de índice de fusión, contribuyen a su elaboración particularmente adecuada para tuberías de conducto o sin presión. La tubería puede extrudirse mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica. La tubería puede ser una tubería monocapa y puede comprender aditivos adecuados usados para aplicaciones de tuberías. Estos aditivos incluyen colorantes y materiales adecuados para proteger la composición del efecto ambiental adverso, por ejemplo, oxidación durante la extrusión o degradación en condiciones de servicio. Los aditivos adecuados incluyen estabilizadores de proceso, antioxidantes, pigmentos, desactivadores de metal, aditivos para mejorar la resistencia al cloro y UV. En algunas modalidades, la tubería puede ser una tubería compuesta multicapa que

incluye tuberías compuestas de metal/plástico y tuberías que comprenden una o más capas (p. ej., una o dos) capas, y donde al menos una capa comprende la composición de acuerdo con la presente invención. La tubería de acuerdo con modalidades en la presente descripción puede cumplir con los requisitos de prueba hidrostática conocidos en la industria y por los expertos en la técnica. Por ejemplo, en algunas modalidades, la tubería puede exhibir un rendimiento hidrostático de 1600 psi a 23 °C de acuerdo con ASTM D1598 mayor que 1000 horas.

El proceso para fabricar una tubería comprende formar una composición de polietileno multimodal de alta densidad de acuerdo con modalidades descritas en la presente descripción y extrudir la composición de polietileno multimodal de alta densidad para formar una tubería, en donde el polietileno multimodal de alta densidad se forma mediante la polimerización de monómero de etileno y un comonómero de alfa-olefina en presencia de un sistema catalizador bimodal en una única polimerización en fase gaseosa (GPP); en donde el sistema catalizador bimodal consiste esencialmente en un catalizador de metalloceno, un catalizador no metalloceno de sitio único que es un catalizador de bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina, opcionalmente un material huésped, y opcionalmente un activador; en donde el material huésped, cuando está presente, se selecciona de al menos uno de un

líquido de hidrocarburo inerte y un soporte sólido; en
 donde el catalizador de metalloceno es un producto de
 reacción de activación de contacto de un activador con un
 complejo metal-ligando de fórmula $(R_{1-2}Cp)((alquilo)_{1-}$
 5 $3indenilo)MX_2$, en donde R es hidrógeno, metilo o etilo;
 cada alquilo es independientemente un alquilo (C_1-C_4); M es
 titanio, circonio o hafnio; y cada X es independientemente
 un haluro, un alquilo (C_1 a C_{20}), un aralquilo (C_7 a C_{20}),
 un arilo (C_6 a C_{12}) sustituido con alquilo (C_1 a C_6), o un
 10 bencilo sustituido con alquilo (C_1 a C_6); y en donde el
 catalizador de bis((fenilamido sustituido con
 alquilo)etil)amina es un producto de reacción de
 activación de poner en contacto un activador con un
 bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina ZrR^1_2 , en
 15 donde cada R^1 se selecciona independientemente de F, Cl,
 Br, I, bencilo, $-CH_2Si(CH_3)_3$, un alquilo (C_1-C_5) y un
 alquenilo (C_2-C_5). En algunas modalidades, el complejo
 metal-ligando de la Fórmula (I) es un compuesto en donde M
 es zirconio (Zr); R es H, alternativamente, metilo,
 20 alternativamente etilo; y cada X es Cl, metilo o bencilo;
 y MR_{12} bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil amina
 es un complejo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)-amina



circonio de la Fórmula (II): , (II), en

donde M es Zr y cada R¹ es independientemente Cl, Br, un

alquilo (C₁ a C₂₀), un arilo (C₆-C₁₂) alquilo sustituido con

(C₁ a C₆), bencilo o un bencilo sustituido con alquilo (C₁

5 a C₆). En algunos aspectos, el compuesto de Fórmula (II) es

dibencilo de bis(2-(pentametilfenilamido)etil)-amina

circonio. En algunas modalidades, cada X y R¹ es

independientemente Cl, metilo, 2,2-dimetilpropilo, -

CH₂Si(CH₃)₃ o bencilo. En algunas modalidades, el complejo

10 metal-ligando de la Fórmula (I) es (ciclopentadienil)(1,5-

dimetilindenil)circonio dimetilo. En algunas modalidades,

el complejo metal-ligando de Fórmula (I) es

(metilciclopentadienil)(1,3-dimetil-4,5,6,7-

tetrahidroindenil)circonio dimetilo.

15

Proceso de elaboración de composición multimodal

En algunas modalidades, la composición se

elabora mediante la polimerización de etileno y una alfa-

olefina en presencia de un sistema catalizador bimodal en

20 una única polimerización en fase gaseosa (GPP); en donde

el sistema catalizador bimodal consiste esencialmente en un catalizador de metalloceno, un catalizador no metalloceno de sitio único que es un catalizador de bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina, opcionalmente un material huésped, y opcionalmente un activador; en donde el material huésped, cuando está presente, se selecciona de al menos uno de un líquido de hidrocarburo inerte y un soporte sólido; en donde el catalizador de metalloceno es un producto de reacción de activación de contacto de un activador con un complejo metal-ligando de fórmula $(R_1-2Cp)((alquilo)_{1-3}indenilo)MX_2$, en donde R es hidrógeno, metilo o etilo; cada alquilo es independientemente un alquilo (C_1-C_4); M es titanio, circonio o hafnio; y cada X es independientemente un haluro, un alquilo (C_1 a C_{20}), un aralquilo (C_7 a C_{20}), un arilo (C_6 a C_{12}) sustituido con alquilo (C_1 a C_6), o un bencilo sustituido con alquilo (C_1 a C_6); y en donde el catalizador de bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina es un producto de reacción de activación de poner en contacto un activador con un bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina ZrR^1_2 , en donde cada R^1 se selecciona independientemente de F, Cl, Br, I, bencilo, $-CH_2Si(CH_3)_3$, un alquilo (C_1-C_5) y un alquenilo (C_2-C_5).

En algunas modalidades, la composición de polietileno multimodal de alta densidad puede ser un producto de reacción polimerizado de un monómero de

etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C_3-C_{12} . Por ejemplo, las modalidades de la composición pueden ser un producto de reacción polimerizado de un monómero de etileno y 1-buteno, 1-hexeno o ambos. Alternativamente, 5 las modalidades de la composición de polietileno bimodal pueden ser un producto de reacción polimerizado de un monómero de etileno y 1-buteno, 1-octeno o ambos. Las modalidades del polietileno bimodal también pueden ser un producto de reacción polimerizado de un monómero de 10 etileno y 1-hexeno, 1-octeno o ambos. En algunas modalidades, el comonómero de alfa-olefina C_3-C_{12} puede no ser propileno.

En algunas modalidades, el polietileno bimodal puede producirse con un sistema catalizador en un solo 15 reactor. Como se usa en la presente descripción, un “sistema catalizador” puede comprender un catalizador principal, un catalizador de recorte y, opcionalmente, al menos un activador. Los sistemas catalizadores también pueden incluir otros componentes, tales como soportes, y 20 no se limitan a un catalizador principal, un catalizador de recorte y, opcionalmente, al menos un activador. Las modalidades del sistema catalizador pueden comprender un catalizador principal y un catalizador de recorte de metalloceno. Las modalidades del sistema catalizador 25 también pueden comprender uno o más aditivos comúnmente usados en la técnica de polimerización de olefinas. Por

ejemplo, las modalidades del sistema catalizador pueden comprender uno o más aditivos de continuidad, auxiliares de flujo y auxiliares antiestáticos. En modalidades, el reactor puede ser un reactor de fase gaseosa, aunque
5 también pueden usarse reactores de fase de suspensión.

Las modalidades del sistema catalizador pueden comprender al menos un catalizador para producir una fracción de peso molecular alto del polietileno bimodal mediante polimerización (en ocasiones denominado
10 “catalizador de HMW” en la presente descripción), y al menos un compuesto catalizador para producir una fracción de peso molecular bajo del polietileno bimodal mediante polimerización (en ocasiones denominado “catalizador de LMW” en la presente descripción).

15 Las modalidades del sistema catalizador pueden denominarse un “sistema catalizador bimodal” Tal sistema catalítico produce una composición de polietileno bimodal que tiene distribuciones separadas e identificables de peso molecular alto y peso molecular bajo. El término
20 “sistema catalizador bimodal” puede comprender cualquier formulación, mezcla o sistema que comprenda al menos dos compuestos catalizadores diferentes, cada uno con el mismo o un grupo metálico diferente, pero generalmente diferentes ligandos o estructuras catalizadoras, que
25 incluyen un “catalizador dual”. Alternativamente, cada

compuesto catalizador diferente del sistema catalizador bimodal reside en una sola partícula de soporte, en cuyo caso se considera que un catalizador doble es un catalizador soportado. Sin embargo, el término “sistema catalizador bimodal” también comprende, en líneas generales, un sistema o mezcla en el que uno de los catalizadores reside en una colección de partículas de soporte y otro catalizador reside en otra colección de partículas de soporte. En tales modalidades, los dos catalizadores soportados se introducen a un solo reactor, ya sea de manera simultánea o secuencial, y la polimerización se realiza en presencia de las dos colecciones de catalizadores soportados. Alternativamente, el sistema catalizador bimodal puede comprender una mezcla de catalizadores no soportados en forma de suspensión.

El único reactor de polimerización en fase gaseosa puede ser un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado (FB-GPP) y las condiciones de polimerización eficaces pueden comprender las condiciones (a) a (e): (a) el reactor FB-GPP que tiene un lecho de resina fluidizado a una temperatura de lecho de 80 a 110 grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$), alternativamente de 85 a 108 $^{\circ}\text{C}$, alternativamente de 90 a 108 $^{\circ}\text{C}$, alternativamente de 94 a 107 $^{\circ}\text{C}$, alternativamente de 103 $^{\circ}\text{C}$ a 106 $^{\circ}\text{C}$; (b) el reactor FB-GPP que recibe alimentaciones de cantidades

independientemente controladas respectivas de etileno, 1-
alqueno caracterizado por una relación molar 1-alqueno con
respecto a etileno (C_x/C_2), el sistema catalizador bimodal,
opcionalmente un catalizador de recorte que comprende una
5 solución en un líquido de hidrocarburo inerte de una
cantidad disuelta de forma no soportada del catalizador de
metalloceno elaborado a partir del complejo metal-ligando de
la Fórmula (I) y activador, opcionalmente gas hidrógeno
(H_2) caracterizado por una relación molar de hidrógeno con
10 respecto a etileno (H_2/C_2) o una relación H_2 en partes en
peso por millón con respecto a C_2 en porcentaje molar
($H_2 \text{ ppm}/C_2 \%$ molar), y opcionalmente un agente de
condensación inducido (ICA) que comprende alcano(s) (C_5-C_{10}),
p. ej., isopentano; en donde la relación molar (C_6/C_2) es de
15 0,0001 a 0,1, alternativamente de 0,001 a 0,01; en donde,
cuando se alimenta H_2 , la relación molar H_2/C_2 es de 0,0001
a 2,0, alternativamente de 0,0030 a 0,0060, o la relación
de $H_2 \text{ ppm}/C_2 \%$ molar es de 1 a 20.000, alternativamente de
30,0 a 60,0; y en donde cuando se alimenta el ICA, la
20 concentración de ICA en el reactor es de 1 a 20 por ciento
molar (% molar), alternativamente de 7 a 16 % molar, basado
en los moles totales de etileno, 1-alqueno e ICA en el
reactor. El tiempo promedio de permanencia del copolímero
en el reactor puede ser de 1 a 6 horas, alternativamente de
25 2 a 4 horas. Puede usarse un aditivo de continuidad en el
reactor FB-GPP durante la polimerización.

El sistema catalizador bimodal se puede caracterizar por una respuesta inversa a la temperatura del lecho, tal que cuando la temperatura del lecho aumenta, el valor de la propiedad viscoelástica de la composición resultante disminuye, y cuando la temperatura del lecho disminuye, el valor de la propiedad viscoelástica del copolímero de poli(etileno-co-1-alqueno) bimodal resultante aumenta. El sistema catalizador bimodal se puede caracterizar por una respuesta inversa a la relación H_2/C_2 tal que cuando la relación H_2/C_2 aumenta, el valor de la propiedad viscoelástica del copolímero de poli(etileno-co-1-alqueno) bimodal resultante disminuye, y cuando se reduce la relación H_2/C_2 , aumenta el valor de la propiedad viscoelástica de la composición resultante.

La composición comprende el componente de mayor peso molecular (componente de HMW) y el componente de menor peso molecular (componente de LMW). En un proceso ilustrativo de una planta piloto para elaborar el polímero de polietileno bimodal, un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado ("reactor FB-GPP") que tiene una zona de reacción dimensionada como 304,8 mm (doce pulgadas) de diámetro interno y una altura de lado recto de 2,4384 metros (8 pies) y que contiene un lecho fluidizado de gránulos de la composición. Configurar el reactor FB-GPP con una

línea de gas reciclado para hacer fluir una corriente de gas reciclado. Ajustar el reactor FB-GPP con entradas de alimentación de gas y salida de producto polimérico. Introducir corrientes de alimentación gaseosa de etileno e hidrógeno junto con comonómero de 1-alqueno (por ejemplo, 1-hexeno) debajo del lecho del reactor FB-GPP en la línea de gas reciclado. Medir la concentración total de alcanos (C_5 - C_{20}) en el efluente de gas/vapor mediante el muestreo del efluente de gas/vapor en la línea de gas reciclado. Regresar el efluente de gas/vapor (que no sea una pequeña porción extraída para muestreo) al reactor FB-GPP a través de la línea de gas reciclado.

Las condiciones de operación de polimerización son cualquier variable o combinación de variables que puedan afectar una reacción de polimerización en el reactor de GPP o una composición o propiedad de un copolímero de polietileno bimodal fabricado de ese modo. Las variables pueden incluir: diseño y tamaño del reactor, composición y cantidad del catalizador; composición y cantidad del reactivo; relación molar de dos reactivos diferentes; presencia o ausencia de gases de alimentación tales como H_2 y/u O_2 , relación molar de gases de alimentación frente a reactivos, ausencia o concentración de materiales interferentes (p. ej., H_2O), tiempo promedio de residencia del polímero en el reactor, presiones parciales de constituyentes, velocidades de alimentación de monómeros,

temperatura del lecho del reactor (por ejemplo, temperatura del lecho fluidizado), naturaleza o secuencia de las etapas del proceso, períodos de tiempo para la transición entre etapas. Las variables distintas de las descritas o
5 modificadas por el método o el uso pueden mantenerse constantes.

Al operar el método, controlar las velocidades de flujo individuales de etileno (C_2), 1-alqueno (C_x , p. ej., 1-hexeno o C_6 o C_x , en donde x es 6), y cualquier
10 hidrógeno (H_2) para mantener un comonomero fijo a la relación molar de monómero de gas de etileno (C_x/C_2 , p. ej., C_6/C_2) igual a un valor descrito, una relación molar constante de hidrógeno a gas de etileno (H_2/C_2) igual a un valor descrito, y una presión parcial de etileno
15 constante (C_2) igual a un valor descrito (p. ej., 1000 kPa). Medir las concentraciones de gases mediante un cromatógrafo de gases en línea para entender y mantener la composición en la corriente de gas de reciclaje. Mantener un lecho de reacción de partículas de polímero en
20 crecimiento en un estado fluidizado mediante el flujo continuo de una alimentación de reposición y reciclar el gas a través de la zona de reacción. Usar una velocidad de gas superficial de 0,49 a 0,67 metros por segundo (m/s) (1,6 a 2,2 pies por segundo (ft/s)). Operar el reactor FB-
25 GPP a una presión total de aproximadamente 2344 a

aproximadamente 2413 kilopascales (kPa) (aproximadamente 340 a aproximadamente 350 libras por pulgada cuadrada (psig)) y a una temperatura descrita del lecho del reactor RBT. Mantener el lecho fluidizado a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la tasa de producción de la forma de particuladas del polímero de polietileno bimodal, cuyo índice de producción puede ser de 10 a 20 kilogramos por hora (kg/h), alternativamente de 13 a 18 kg/h. Retirar el copolímero de poli(etileno-co-1-alqueno) bimodal producido semicontinuamente a través de una serie de válvulas en una cámara de volumen fijo, y purgar la composición eliminada con una corriente de gas de nitrógeno humidificado (N₂) para eliminar los hidrocarburos arrastrados y desactivar cualquier rastro de cantidad de catalizadores residuales.

El sistema catalizador bimodal puede alimentarse a los reactores de polimerización en “modo seco” o “modo húmedo”, alternativamente en modo seco, alternativamente en modo húmedo. El modo seco es un polvo seco o gránulos. El modo húmedo es una suspensión en un líquido inerte como el aceite mineral o los alcanos (C₅-C₂₀). En algunos aspectos, la composición se elabora al poner en contacto el complejo metal-ligando de Fórmula (I) y el catalizador no metalloceno de sitio único con al menos un activador *in situ* en el reactor GPP en la presencia de monómero y comonómero de olefina (p. ej., etileno y 1-alqueno) y cadenas de polímero

en crecimiento. Estas modalidades pueden denominarse en la presente descripción modalidades que entran en contacto *in situ*. En otros aspectos, el complejo metal-ligando de Fórmula (I), el catalizador no metalloceno de sitio único y el al menos un activador se mezclan previamente durante un período de tiempo para formar un sistema catalizador bimodal activado, y luego el sistema catalizador bimodal activado se inyecta en el reactor GPP, donde entra en contacto con el monómero de olefina y las cadenas de polímero en crecimiento. Estas últimas modalidades proponen en contacto el complejo metal-ligando de Fórmula (I), el catalizador no metalloceno de sitio único y el al menos un activador juntos en ausencia de monómero de olefina (por ejemplo, en ausencia de etileno y alfa-olefina) y cadenas de polímero en crecimiento, es decir, en un entorno inerte, y se denominan en la presente descripción modalidades de precontacto. El período de tiempo de premezclado de las modalidades de precontacto puede ser de 1 segundo a 10 minutos, alternativamente de 30 segundos a 5 minutos, alternativamente de 30 segundos a 2 minutos. El ICA puede alimentarse por separado al reactor FB-GPP o como parte de una mezcla que también contiene el sistema catalizador bimodal. El ICA puede ser un alcano (C_{11} - C_{20}), alternativamente un alcano (C_5 - C_{10}), alternativamente un alcano (C_5), por ejemplo, pentano o 2-metilbutano; un hexano; un heptano; un octano; un nonano; un decano; y

combinaciones de dos cualquiera o más de estos. Los aspectos del método de polimerización que usan el ICA pueden denominarse operación de modo de condensación inducida (ICMO, por sus siglas en inglés). ICMO se describe
5 en US 4.453.399; US 4.588.790; US 4.994.534; US 5.352.749; US 5.462.999; y US 6.489.408. La concentración de ICA en el reactor se mide indirectamente como la concentración total de ICA venteada en la línea de reciclaje usando cromatografía de gases al calibrar el porcentaje de área de
10 pico a porcentaje molar (% molar) con una mezcla de gases estándar de concentraciones conocidas de componentes de fase gaseosa ad rem.

El método usa un reactor de polimerización en fase gaseosa (GPP), tal como un reactor de polimerización
15 en fase gaseosa de lecho agitado (reactor SB-GPP) o un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado (reactor FB-GPP), para elaborar la composición descrita en la presente descripción. Tales reactores y métodos de polimerización en fase gaseosa son generalmente
20 conocidos en la técnica. Por ejemplo, el reactor/método FB-GPP puede ser como se describe en US 3.709.853; US 4.003.712; US 4.011.382; US 4.302.566; US 4.543.399; US 4.882.400; US 5.352.749; US 5.541.270; EP-A-0 802 202; y la patente belga núm. 839.380. Estos procesos y reactores de
25 polimerización SB-GPP y FB-GPP ya sea agitan mecánicamente o fluidizan por flujo continuo de monómero gaseoso y

diluyen el medio de polimerización dentro del reactor, respectivamente. Otros procesos/reactores útiles contemplados incluyen procesos de polimerización en serie o de múltiples etapas, tales como los descritos en US 5.627.242; US 5.665.818; US 5.677.375; EP-A-0 794 200; EP-B1-0 649 992; EP-A-0 802 202; y EP-B-634421.

Las condiciones de polimerización pueden incluir además uno o más aditivos tales como un agente de transferencia de cadena o un promotor. Los agentes de transferencia de cadena son bien conocidos y pueden ser alquilo-metal tal como el dietilzinc. Se conocen promotores tal como en US 4.988.783 y pueden incluir cloroformo, CFCl_3 , tricloroetano y difluorotetracloroetano. Antes de la puesta en marcha del reactor, puede usarse un agente de eliminación para reaccionar con la humedad y durante las transiciones del reactor puede usarse un agente de eliminación para reaccionar con un exceso de activador. Los agentes de eliminación pueden ser un trialquilaluminio. Las polimerizaciones en fase gaseosa pueden funcionar sin agentes de eliminación (no agregados deliberadamente). Las condiciones de polimerización para el reactor/método de polimerización en fase gaseosa pueden incluir además una cantidad (p. ej., 0,5 a 200 ppm basado en todas las alimentaciones en el reactor) de un agente de control estático y/o un aditivo de continuidad tal como estearato de aluminio o polietilenimina. Pueden agregarse agentes de

control estático al reactor FB-GPP para inhibir la formación o acumulación de carga estática en la presente descripción.

El método puede usar un reactor de
5 polimerización de fase gaseosa de lecho fluidizado de
escala piloto (reactor piloto) que comprende un
recipiente de reactor que contiene un lecho fluidizado de
un polvo de polímero de polietileno bimodal, y una placa
distribuidora dispuesta sobre un cabezal inferior, y que
10 define una entrada de gas inferior, y que tiene una
sección expandida, o sistema de ciclón, en la parte
superior del recipiente del reactor para disminuir la
cantidad de finos de resina que pueden escapar del lecho
fluidizado. La sección expandida define una salida de
15 gas. El reactor piloto comprende además un compresor
soplador de potencia suficiente para hacer un ciclo
continuo o hacer un circuito de gas desde la salida de
gas en la sección expandida en la parte superior del
recipiente del reactor hacia abajo y hacia la entrada de
20 gas inferior del reactor piloto y a través de la placa
distribuidora y lecho fluidizado. El reactor piloto
comprende además un sistema de enfriamiento para eliminar
el calor de la polimerización y mantener el lecho
fluidizado a una temperatura objetivo. Las composiciones
25 de gases tales como etileno, 1-alqueno (p. ej., 1-
hexeno), e hidrógeno que se alimentan al reactor piloto

se controlan mediante un cromatógrafo de gases en línea en el circuito del ciclo para mantener concentraciones específicas de las mismas que definen y permiten el control de las propiedades del polímero. El sistema catalizador bimodal se puede alimentar como una suspensión o polvo seco en el reactor piloto desde dispositivos de alta presión, en donde la suspensión se alimenta a través de una bomba de jeringa y el polvo seco se alimenta a través de un disco dosificador. El sistema catalizador bimodal típicamente ingresa al lecho fluidizado en el 1/3 inferior de su altura de lecho. El reactor piloto comprende además una forma de pesar el lecho fluidizado y los puertos de aislamiento (sistema de descarga del producto) para descargar el polvo de polímero de polietileno bimodal del recipiente del reactor en respuesta a un aumento del peso del lecho fluidizado a medida que avanza la reacción de polimerización.

En algunas modalidades el reactor FB-GPP es un reactor de escala comercial, tal como un reactor UNIPOL™, que está disponible en Univation Technologies, LLC, una subsidiaria de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, Estados Unidos. En algunas modalidades, el sistema catalizador bimodal usado en el método consiste esencialmente en el catalizador de metalloceno y el catalizador de bis((fenilamido sustituido con

alquilo)etil)amina ZrR_2^1 y, opcionalmente, el material huésped; en donde el material huésped, cuando está presente, se selecciona de al menos uno del líquido de hidrocarburo inerte y el soporte sólido; en donde el catalizador de metalloceno es un producto de reacción de activación de contacto de un activador con un complejo metal-ligando de Fórmula (I) descrito anteriormente; y en donde el catalizador de bis((fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina es un producto de reacción de activación de poner en contacto un activador con el catalizador de bis(fenilamido sustituido con alquilo)etil)amina ZrR_2^1 descrito anteriormente. La frase consiste esencialmente en significa que el sistema de catalizador bimodal y el método que lo usa está libre de un tercer catalizador de sitio único (por ejemplo, un metalloceno diferente, un catalizador de amina diferente o un catalizador bifenilfenólico) y libre de catalizadores que no son de un solo sitio (por ejemplo, sin Ziegler-Natta o catalizadores de cromo). El sistema catalizador bimodal también puede consistir esencialmente en el material huésped y/o al menos una especie de activador, que es un subproducto de la reacción del catalizador de metalloceno o catalizador molecular no metalloceno con el activador o activadores.

Sin estar limitado por la teoría, se cree que el catalizador de bis((fenilamido sustituido con alquilo)

etil)amina (por ejemplo, el bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina circonio dibencilo) es sustancialmente un catalizador sin metalloceno de sitio único que es eficaz para elaborar el componente de HMW de poli(etileno-co-1-alqueno) bimodal y el catalizador de metalloceno (elaborado del complejo metal-ligando de la Fórmula (I)) es un catalizador sustancialmente de sitio único que es independientemente eficaz para elaborar el componente de LMW de la composición. La relación molar de los dos catalizadores del sistema catalizador bimodal puede basarse en la relación molar de sus respectivos contenidos de átomos de metal catalítico (M, por ejemplo, Zr), que pueden calcularse a partir de los pesos de los ingredientes de estos o pueden medirse analíticamente. La relación molar de los dos catalizadores se puede variar en el método de polimerización mediante el uso de una formulación de sistema catalizador bimodal diferente que tenga una relación molar diferente del mismo o mediante el uso de un mismo sistema catalizador bimodal y el catalizador de compensación. Puede usarse la variación de la relación molar de los dos catalizadores durante el método de polimerización para variar las propiedades particulares del copolímero de poli(etileno-co-1-alqueno) bimodal dentro de los límites de las características descritas del mismo.

El catalizador del sistema catalizador bimodal puede ser no soportado cuando se pone en contacto con un activador, que puede ser igual o diferente para diferentes catalizadores. Alternativamente, el catalizador puede eliminarse mediante secado por pulverización sobre un material de soporte sólido antes de ponerse en contacto con el(los) activador(es). El material de soporte sólido puede estar sin calcinar o calcinado antes de ponerse en contacto con los catalizadores. El material de soporte sólido puede ser una sílice ahumada hidrófoba (por ejemplo, una sílice ahumada tratada con dimetildiclorosilano). El sistema catalizador bimodal (sin soporte o con soporte) puede estar en forma de un sólido en forma de partículas en polvo de flujo libre. Material de soporte. El material de soporte puede ser un material de óxido inorgánico. Los términos “soporte” y “material de soporte” son los mismos que se usan en la presente descripción y se refieren a una sustancia inorgánica porosa o sustancia orgánica. En algunas modalidades, los materiales de soporte deseables pueden ser óxidos inorgánicos que incluyen óxidos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14, alternativamente, átomos del Grupo 13 o 14. Los ejemplos de materiales de soporte de tipo óxido inorgánico son sílice, alúmina, titania, circonia, toria y mezclas de dos o más cualquiera de

tales óxidos inorgánicos. Los ejemplos de tales mezclas son sílice-cromo, sílice-alúmina y sílice-titania.

El material de soporte de óxido inorgánico es poroso y tiene un área superficial, volumen de poro y tamaño de partícula promedio variables. En algunas modalidades, el área de superficie es de 50 a 1000 metros cuadrados por gramo (m^2/g) y el tamaño de partícula promedio es de 20 a 300 micrómetros (μm). Alternativamente, el volumen de poros es de 0,5 a 6,0 centímetros cúbicos por gramo (cm^3/g) y el área de superficie es de 200 a 600 m^2/g . Alternativamente, el volumen de poro es de 1,1 a 1,8 cm^3/g y el área de superficie es de 245 a 375 m^2/g . Alternativamente, el volumen de poros es de 2,4 a 3,7 cm^3/g y el área de superficie es de 410 a 620 m^2/g . Alternativamente, el volumen de poro es de 0,9 a 1,4 cm^3/g y el área de superficie es de 390 a 590 m^2/g . Cada una de las propiedades anteriores se mide usando técnicas convencionales conocidas en la técnica.

El material de soporte puede comprender sílice, alternativamente, sílice amorfa (no cuarzo), alternativamente, una sílice amorfa de alta superficie (p. ej., de 500 a 1000 m^2/g). Estas sílices están disponibles comercialmente de varias fuentes, incluyendo Davison Chemical Division de W.R. Grace and Company (p. ej., productos Davison 952 y Davison 955), y PQ

Corporation (p. ej., producto ES70). La sílice puede estar en forma de partículas esféricas, que se obtienen mediante un proceso de secado por rociado. Alternativamente, el producto MS3050 es una sílice de PQ Corporation que no se seca por rociado. Tal como se obtienen, estas sílices no se calcinan (es decir, no se deshidratan). La sílice que se calcina antes de la compra también puede usarse como material de soporte.

Antes de ponerse en contacto con un catalizador, el material de soporte puede tratarse previamente al calentar el material de soporte en aire para obtener un material de soporte calcinado. El tratamiento previo comprende calentar el material de soporte a una temperatura máxima de 350° a 850 °C., alternativamente, de 400° a 800 °C., alternativamente, de 400° a 700 °C., alternativamente, de 500° a 650 °C. y durante un período de tiempo de 2 a 24 horas, alternativamente de 4 a 16 horas, alternativamente de 8 a 12 horas, alternativamente de 1 a 4 horas, elaborando de esta manera un material de soporte calcinado. El material de soporte puede ser un material de soporte calcinado.

El método puede emplear además un catalizador de recorte. El catalizador de recorte puede ser cualquiera de los catalizadores de metalloceno mencionados anteriormente elaborado a partir del complejo metal-ligando de Fórmula (I) y activador. Por conveniencia, el

catalizador de ajuste se alimenta en solución en un disolvente de hidrocarburo (p. ej., aceite mineral o heptano). El disolvente de hidrocarburo puede ser el ICA. El catalizador de recorte se puede preparar a partir del mismo complejo de metal-ligando de Fórmula (I) que el
5 usado para preparar el catalizador de metalloceno del sistema catalizador bimodal, alternativamente, el catalizador de recorte se puede preparar a partir de un complejo de metal-ligando diferente de Fórmula (I) que el
10 usado para fabricar el catalizador de metalloceno del sistema catalizador bimodal. El catalizador de recorte se puede usar para variar, dentro de límites, la cantidad de catalizador de metalloceno usado en el método en relación con la cantidad de catalizador no metalloceno de sitio
15 único del sistema catalizador bimodal. Cada catalizador del sistema catalizador bimodal se activa al ponerlo en contacto con un activador. Cualquier activador puede ser igual o diferente que otro y puede ser independientemente un ácido de Lewis, un activador iónico no coordinador, o
20 un activador ionizante, o una base de Lewis, un alquilaluminio o un alquilaluminoxano (alquilalumoxano). El alquilaluminio puede ser un trialquilaluminio, un haluro de alquilaluminio o un alcóxido de alquilaluminio (etóxido de dietilaluminio). El trialquilaluminio puede
25 ser trimetilaluminio, trietilaluminio ("TEAL"), tripropilaluminio o tris(2-metilpropil)aluminio. El

haluro de alquilaluminio puede ser cloruro de dietilaluminio. El alcóxido de alquilaluminio puede ser etóxido de dietilaluminio. El alquilaluminoxano puede ser un metilaluminoxano (MAO), etilaluminoxano, 2-
5 metilpropil-aluminoxano o un metilaluminoxano modificado (MMAO). Cada alquilo del alquilaluminio o alquilaluminoxano puede ser independientemente un alquilo(C₁-C₇), de manera alternativa, un alquilo(C₁-C₆), de manera alternativa, un alquilo(C₁-C₄). La relación
10 molar del metal del activador (Al) con respecto al metal de un compuesto catalizador particular (metal catalítico, p. ej., Zr) puede ser de 1000:1 a 0,5:1, de manera alternativa, 300:1 a 1:1, de manera alternativa, 150:1 a 1:1. Los activadores adecuados están disponibles
15 comercialmente.

Una vez que el activador y el catalizador del sistema catalizador bimodal se ponen en contacto entre sí, los catalizadores del sistema catalizador bimodal se activan y la especie activadora puede elaborarse *in situ*.
20 La especie activadora puede tener una estructura o composición diferente que el catalizador y el activador del que se deriva y puede ser un subproducto de la activación del catalizador o puede ser un derivado del subproducto. La especie activadora correspondiente puede ser un derivado
25 del ácido de Lewis, activador iónico no coordinador, activador ionizante, base de Lewis, alquilaluminio o

alquilaluminóxano, respectivamente. Un ejemplo del derivado del subproducto es una especie de metilaluminóxano que se forma mediante la desvolatilización durante el secado por rociado de un sistema catalizador bimodal elaborado con metilaluminóxano.

Cada etapa de contacto entre el activador y el catalizador se puede realizar independientemente en un recipiente separado fuera del reactor GPP (por ejemplo, fuera del reactor FB-GPP) o en una línea de alimentación al reactor GPP. En la opción (a), el sistema catalizador bimodal, una vez que sus catalizadores están activados, puede alimentarse al reactor GPP como un polvo seco, alternativamente como una suspensión en un disolvente aprótico (hidrocarburo) no polar. El o los activadores pueden alimentarse al reactor en "modo húmedo" en forma de una solución de este en un líquido inerte tal como aceite mineral o tolueno, en modo de suspensión como una suspensión o en modo seco como un polvo. Cada etapa de contacto puede realizarse en el mismo momento o en diferentes momentos.

Métodos de prueba

Densidad -Las mediciones de densidad son según la norma ASTM D792, método B. La densidad se informa en gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³).

Índice de fusión (I_2 , I_5 , I_{21}) - Los índices de fusión se miden de acuerdo con ASTM D1238, método B, a 190 °C. Los datos se informan como g/10 min o dg/min. Las muestras pueden procesarse con cargas de 21,6 kg, 5,0 kg o 2,16 kg (es decir, I_{21} , I_5 o I_2 , respectivamente).

GPC absoluta (distribución de peso molecular) - El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC de alta temperatura PolymerChar GPC-IR (Valencia, España), equipado con un detector infrarrojo interno IR5 (IR5) y viscosímetro de 4 capilares (DV) acoplado a un detector de dispersión de luz (LS) láser de 2 ángulos Precision Detectors (Now Agilent Technologies) modelo 2040. Para todas las mediciones de dispersión de luz, se usó el ángulo de 15 grados para medición. El compartimiento del horno del automuestreador se fijó a 160° Celsius y el compartimiento de la columna y el detector se fijó a 150° Celsius. Las columnas usadas fueron 4 columnas de lecho mixto lineal de 20 micrómetros de 30 cm "Mixed A" de Agilent. El solvente cromatográfico usado fue 1,2,4-triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés). La fuente de solvente se roció con nitrógeno. El volumen de inyección usado fue 200 microlitros y la velocidad de flujo fue 1,0 mililitro/minuto.

El recuento total de placas del conjunto de columnas de GPC se realizó con decano que se introdujo en

la muestra de control a través de una microbomba controlada con el sistema GPC-IR PolymerChar. El recuento de placas para el sistema cromatográfico debe ser mayor que 18.000 para las 4 columnas de lecho mixto lineal de 20 micrómetros de 30 cm “Mixed A” de Agilent.

Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el software “Instrument Control” de PolymerChar, en donde el peso objetivo de las muestras fue 2 mg/ml y el solvente (que contenía 200 ppm de BHT) se añadió a un vial tapado con septo previamente rociado con nitrógeno, por medio del automuestreador de alta temperatura de PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160° Celsius con agitación de “baja velocidad”.

Para monitorear las desviaciones con el transcurso del tiempo, se introdujo en cada muestra un marcador de velocidad de flujo (decano) por medio de una microbomba controlada con el sistema GPC-IR de PolymerChar. Este marcador de velocidad de flujo (FM, por sus siglas en inglés) se usó para corregir linealmente la velocidad de flujo de la bomba (Velocidad de flujo(nominal)) para cada muestra mediante la alineación de RV del respectivo pico del decano dentro de la muestra (RV(FM muestra)) con la del pico del decano dentro de la calibración estrecha de estándares (RV(FM calibrado)). Se asume que cualquier cambio en el tiempo del pico del

marcador decano se relaciona con un cambio lineal en la velocidad de flujo (Velocidad de flujo(efectiva)) durante la totalidad de la corrida. Después de calibrar el sistema basado en un pico del marcador de flujo, la velocidad de flujo efectiva (con respecto a la calibración estrecha de estándares) se calcula como Ecuación 1. El procesamiento del pico del marcador de flujo se llevó a cabo por medio del software GPCOne™ de PolymerChar. La corrección de la velocidad de flujo aceptable es tal que la velocidad de flujo efectiva debe estar dentro de +/- 0,5 % de la velocidad de flujo nominal.

$$\text{Velocidad de flujo(efectivo)} = \text{Velocidad de flujo(nominal)} \\ * (\text{RV(FM calibrado)} / \text{RV(FM muestra)}) \quad (\text{EC. 1})$$

15

Para la determinación de los desplazamientos del detector de dispersión de luz y viscosímetro del detector IR5, el Enfoque sistemático para la determinación de los desplazamientos de múltiples detectores se realiza de manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et. al. (Mourey y Balke, Chromatography Polym. cap. 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. cap. 13, (1992)), al optimizar los resultados del logaritmo de detector triple (MW e IV) de un estándar de polietileno de homopolímero lineal ($3,5 > M_w/M_n > 2,2$) con un peso molecular en el rango de 115.000 a 125.000 g/mol a

los resultados de calibración de columna estándar estrecha de la curva de calibración de estándares estrechos usando el software PolymerChar GPCOne™. Los datos de peso molecular absolutos se obtuvieron de una manera consistente con los publicados por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)) usando el software GPCOne™ de PolymerChar. La concentración inyectada general usada en la determinación del peso molecular se obtuvo del área del detector de masas, y la constante del detector de masa, derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los estándares de polietileno de peso molecular promedio en peso conocidos. Los pesos moleculares calculados (usando GPCOne™) se obtuvieron usando una constante de dispersión de luz, derivada de uno o más de los estándares de polietileno mencionados a continuación, y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de -0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masa (IR5) y la constante de dispersión de luz (determinada usando GPCOne™) deben determinarse a partir de un estándar lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 g/mol. La calibración del viscosímetro (determinada usando GPCOne™) puede realizarse usando los métodos descritos por el fabricante o, de manera alternativa, mediante el uso de los valores publicados de estándares lineales adecuados, tales

como materiales de referencia estándar (SRM, por sus siglas en inglés) 1475 (disponible a través del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de EE. UU. (NIST, por sus siglas en inglés)). Se calcula una constante del viscosímetro (obtenida usando GPCOne™) que relaciona el área de viscosidad específica (DV) y la masa inyectada para el estándar de calibración con su viscosidad intrínseca. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas como para eliminar los efectos del segundo coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

El peso molecular promedio en peso absoluto (MW(Abs)) se obtiene (usando GPCOne™) del cromatograma integrado del área de dispersión de luz (LS) (factorizado por la constante de dispersión de luz) dividido por la masa recuperada de la constante de masa y el área del detector de masas (IR5). El peso molecular y las respuestas de viscosidad intrínseca se extrapolan en los extremos cromatográficos donde la señal a ruido se vuelve baja (usando GPCOne™). Otros momentos respectivos, $M_n(\text{Abs})$ y $M_z(\text{Abs})$ se calculan de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$M_n(abs) = \frac{\sum^i IR_i}{\sum^i (IR_i / M_{absoluto\ i})}$$

$$M_w(Abs) = \frac{\sum^i IR_i \times M_{absoluto\ i}}{\sum^i IR_i}$$

$$M_z(Abs) = \frac{\sum^i (IR_i \times M_{absoluto\ i}^2)}{\sum^i (IR_i \times M_{absoluto\ i})}$$

Viscosidad compleja - Las viscosidades complejas (q^*) se calculan usando espectroscopia mecánica

5 dinámica y se informan en pascal-segundos (Pa-s). Las muestras se moldearon por compresión en placa circular de 9,75 pulgadas x 10,25 pulgadas x 1,85 mm de grosor a 190 °C, durante 6,5 minutos, a una presión de 25.000 psi, en aire. Después, se retira la muestra de la prensa y se

10 deja enfriar. La placa resultante se somete a un cortador de matriz de 25 mm de diámetro para extraer muestras con forma de disco para la prueba reológica. Se lleva a cabo un barrido de frecuencia a temperatura constante mediante el uso de un “sistema de expansión reométrico avanzado

15 (ARES)” de TA Instruments equipado con placas paralelas de 25 mm (de diámetro), bajo una purga de nitrógeno. Las muestras se colocan sobre la placa y se dejan fundir durante cinco minutos a 190 °C. Después, se cierran las placas hasta dejar un espacio de “1,8 mm”, se recortan

20 las muestras (se retira una muestra adicional que se

extiende más allá de la circunferencia de la placa de “25 mm de diámetro”) y después se inician las pruebas. El método tuvo una demora adicional de cinco minutos para permitir el equilibrio de temperatura. Las pruebas se
5 realizan a 190 °C en un rango de frecuencia de 0,1 radianes por segundo (rad/s) a 100 rad/s a una amplitud de deformación constante de 10 %.

Módulo de endurecimiento por deformación - El módulo de endurecimiento por deformación en MPa se mide
10 usando muestras preparadas mediante moldeo por compresión de pélets de acuerdo con ISO 18488:2015 (grosor de muestra 0,3 mm, velocidad de cruceta de 20 mm/min, temperatura de prueba 80 °C).

Prueba de muesca de Pensilvania (PENT) - La
15 prueba de muesca de Pensilvania (PENT) se realiza siguiendo el procedimiento descrito en ASTM F-1473, *Método de prueba estándar para la prueba de tracción de muesca para medir la resistencia al crecimiento de agrietamiento lento de resinas y tuberías de polietileno*. La prueba se realiza en
20 un ambiente de aire controlado por temperatura a 80 °C, y usando un esfuerzo de 2,4 MPa en placas moldeadas por compresión que se muescan en tres lados. Las placas moldeadas por compresión se elaboran usando ASTM D4703, e incluyen las etapas de preparación adicionales requeridas
25 en F-1473. Las placas moldeadas por compresión se enfrían como se detalla en el procedimiento ASTM F-1473. Las

muestras están muescadas en la parte superior y en dos lados a una velocidad menor que 0,25 mm/min, y “perpendicular al eje de tracción de la muestra” según se requiere en F-1473. La profundidad de la muesca es de
5 aproximadamente 35 % del grosor de la muestra. La cuchilla usada para hacer la muesca es de 0,2 mm de grosor.

Módulo secante a 2 % - El módulo secante a 2 % se mide de acuerdo con ASTM D790 usando una muestra con 0,5” de ancho, 5” de longitud y 0,125” de grosor. La
10 medición se lleva a cabo a una velocidad de prueba de 0,5 in/min. Las muestras usadas para medición de propiedad de flexión se moldean de acuerdo con ASTM D4706 anexo A.1 procedimiento C (enfriamiento controlado a 15 °C/min). Los valores se informan en la fuerza de kilolibra por
15 pulgada cuadrada (ksi). (1 megapascal (MPa) = 0,145 ksi).

Resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (**ESCR**) - Los valores de ESCR descritos en la presente descripción son tiempos de falla F50 informados en horas y se miden de acuerdo con ASTM D1693, Método B,
20 en muestras moldeadas por compresión que tenían un grosor de 1,90 mm en una solución de Igepal al 10 % a 50 °C.

Deconvolución de cromatograma de GPC - El ajuste del cromatograma en una fracción de componente de alto peso molecular (HMW) y de bajo peso molecular (LMW)
25 se logró mediante una distribución de Flory que se amplió con una función de distribución normal de la siguiente

manera: Para el eje de log M, 601 puntos Log(M) igualmente espaciados, espaciados por 0,01, se establecieron entre 2 y 8 que representa el rango de peso molecular entre 100 y 100.000.000 donde Log es la función
5 logarítmica de base 10. A cualquier Log (M) determinado, la población de la distribución de Flory fue en forma de la Ec. 6:

$$dW_f = \left(\frac{2}{M_w}\right)^3 \left(\frac{M_w}{0,868588961964}\right) M^2 e^{(-2M/M_w)} \# Ec. 6$$

10 donde Mw es el peso molecular promedio en peso de la distribución de Flory y M es el punto de peso molecular del eje x específico, $(10^{[Log(M)]})$. La fracción en peso de distribución de Flory se amplió en cada índice log(M) de 0,01 igualmente espaciado de acuerdo con una función de
15 distribución normal, de ancho expresado en Log(M), σ ; y el índice M actual expresado como Log(M), μ .

$$f_{(LogM,\mu,\sigma)} = \frac{e^{-\frac{(LogM-\mu)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \# Ec. 7$$

Cabe destacar que antes y después de que se haya
20 aplicado la función de dispersión, el área de la distribución $(dW_f/dLogM)$ como una función de Log(M) se normaliza a la unidad. Dos distribuciones de fracción en

peso, dW_{f1} y dW_{f2} , para componentes de LMW y HMW o componentes 1 y 2 se expresaron con dos valores objetivo de Mw únicos, Mw_1 y Mw_2 y con composiciones de componentes generales A_1 y A_2 . Ambas distribuciones se ampliaron con el mismo ancho, s . Las dos distribuciones se sumaron de la siguiente manera:

$$dW_f = A_1 dW_{f1} + A_2 dW_{f2} \text{ #Ec. 8}$$

donde: $A_1 + A_2 = 1$

El resultado de la fracción de peso de la distribución de peso molecular de GPC medida (de GPC absoluta) se interpoló a lo largo de los 601 puntos $\log M$ usando un polinomio de 2.º orden. Se usó Microsoft Excel™ 2010 Solver para minimizar la suma de cuadrados de los residuos para el rango de espacios iguales de 601 puntos $\log M$ entre la distribución de peso molecular interpolada determinada cromatográficamente y los dos componentes de distribución de Flory ampliados (s_1 y s_2), pesados con sus respectivas composiciones de componentes, A_1 y A_2 . Los valores de inicio de iteración para los componentes son los siguientes:

Componente 1: $Mw_1 = 15.000$, $s = 0,300$ y $A_1 = 0,475$

Componente 2: $Mw_2 = 250.000$, $s = 0,300$ y $A_2 = 1 - A_1$

(Nota $s_1 = s_2$ y $A_1 + A_2 = 1$)

Los límites para los componentes 1 y 2 son tales que s está restringido de tal manera que $s > 0,001$, lo que produce un Mw/Mn de aproximadamente 2,00 y $s < 0,450$, lo que produce un Mw/Mn de aproximadamente 5,71. La composición, A_1 , está limitada entre 0,000 y 1.000. El Mw_1 está limitado entre 2500 y 2.000.000. La composición, A_2 , está limitada entre 0,000 y 1.000. El Mw_2 está limitado entre 2500 y 2.000.000. El motor “no lineal GRG” se seleccionó en Excel Solver™ y la precisión se fijó en 0,00001 y la convergencia se estableció en 0,0001. Las soluciones se obtuvieron después de la convergencia (en todos los casos mostrados, la solución convergió en 60 iteraciones).

15

Ejemplos

DOW™ TCP-2495 NT es una composición de polietileno de alta densidad disponible comercialmente de Dow Chemical Company, y tiene una densidad de $0,946 \text{ g/cm}^3$ y propiedades como se especifica en las tablas a continuación. Este es el Ejemplo comparativo 1 (CE1).

CONTINUUM™ DGDA-2488 NT es una composición de polietileno bimodal disponible comercialmente de Dow Chemical Company y se produce en un sistema de reactor dual usando la tecnología de proceso UNIPOL™ II. Este es el Ejemplo comparativo 2 (CE2).

	IE1	IE2	CE3
Tipo de reactor	S,CM, FB GPP*	S,CM, FB GPP*	S,CM, FB GPP*
Gas de purga del reactor	N ₂ anhidro	N ₂ anhidro	N ₂ anhidro
Temperatura del lecho (°C.)	95,0	105,0	86,0
Presión Rx (psig)^	349,4	349,1	349,6
Presión parcial de C ₂ (psig)	219,4	217,3	220,0
Relación molar H ₂ /C ₂	0,0050	0,0047	0,0004
Relación molar C ₆ /C ₂	0,0072	0,0048	0,0004
Velocidad de gas superficial (ft/s)	1,84	1,87	1,90
Sistema catalizador bimodal	BMC1	BMC2	BMC2
Catalizador de recorte	TC1	TC2	TC2
Semillero inicial = resina HDPE granular	Precargado	Precargado	Precargado
Peso del lecho fluidizado (lb)	86,1	82,7	100,3
Velocidad de producción de composición de copolímero (lb/hora)	40,1	36,3	31,7
Tiempo de residencia de la composición de copolímero (hora)	2,1	2,3	3,2
Densidad aparente del fluido de composición de copolímero, (lb/ft ³)	14,6	13,7	18,2

* S,CM, FB, GPP: polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado, modo único, continuo. El reactor de planta piloto no funcionó en modo de condensación. Presión ^Rx (kPa): presión total del reactor en kilopascales.

5

Sistema catalizador bimodal 1 (BMC1): una formulación de catalizador secado por pulverización preparada a partir de Cabosil™ TS-610, metilalumoxano, bis(2- (pentametilfenilamido)etil)-amina circonio dibencilo y (metilciclopentadienil) (1.3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil) circonio dimetilo.

10

Sistema catalizador bimodal 2 (BMC2): una formulación de catalizador secado por pulverización preparada a partir de Cabosil™ TS-610, metilalumoxano, bis(2-(pentametilfenilamido)etil)-amina circonio
5 dibencilo y (ciclopentadienil)(1.5-dimetilindenil)circonio dimetilo.

Catalizador de recorte 1 (TC1): una solución de 0,04 % en peso de (metilciclopentadienil)(1.3-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindenil)circonio dimetilo en
10 isopentano. Catalizador de recorte 2 (TC2): una solución de 0,04 % en peso de (ciclopentadienil)(1.5-dimetilindenil)circonio dimetilo en isopentano.

Como se respalda a continuación y anteriormente, la composición de acuerdo con las modalidades descritas
15 en la presente descripción se puede elaborar en un solo reactor, se puede procesar fácilmente debido a su viscosidad y perfiles de índice de fusión, y puede proporcionar un equilibrio deseable de propiedades tales como flexibilidad, rigidez y ESCR en comparación con los
20 ejemplos comparativos. Si bien el Ejemplo comparativo 2 exhibe propiedades de PENT y ESCR comparables, tiene un perfil de peso molecular significativamente diferente y no puede elaborarse en un único sistema de reactor debido a su sistema de catalizador, entre otras cosas. La Figura
25 1 representa la curva de GPC absoluta de los ejemplos comparativos e inventivos. Los valores $M_{máx1}$ y $M_{máx2}$ en

la Tabla 1 para IE 1 e IE2 se relacionan con los picos en la curva de GPC absoluta. Mmáx1 es para el pico M inferior y Mmáx2 es para el pico M más alto.

5 Tabla 1 - Propiedades de Composiciones 1 y 2

	IE 1	IE 2
Modalidad	Bimodal	Bimodal
Densidad (g/cm³)	0,953	0,953
I2 (g/10 min)	0,23	0,32
I5 (g/10 min)	0,85	1,12
I21 (g/10 min)	22,4	32,7
MFR - I21/I2	96	102
MFR - I21/I5	26	29
Mn (g/mol)	8672	7377
Mw (g/mol)	188.802	186.487
Mz (g/mol)	1.152.708	1.176.636
Mw/Mn	21,8	25,3
Mz/Mw	6,1	6,3
Mmáx1 (g/mol)	13.182	13.804
Mmáx2 (g/mol)	218.791	204.186
Viscosidad-V.01 (Pas)	38.576	32.140
Viscosidad - V100 (Pas)	1868	1583
Relación de adelgazamiento por cizallamiento	20,7	20,3
Módulo secante a 2 % (ksi)	132	140
Módulo de endurecimiento por deformación (MPa)	49,06	35,69
PENT (horas)	660,2	51,6
ESCR (horas)	>1000	>1000
Componente de HMW % en peso	49 %	43 %
Componente de LMW % en peso	51 %	57 %
HMW Mw (g/mol)	356.726	374.064
HMW Mn (g/mol)	98.276	107.933
HMW Mz (g/mol)	957.353	961.388
LMW Mw (g/mol)	15.830	20.642

LMW Mn (g/mol)	5.214	4.510
LMW Mz (g/mol)	37.162	74.703

Tabla 2 - Propiedades de Composiciones Comparativas

	CE 1	CE 2	CE 3
Modalidad	Unimodal	Bimodal	Bimodal
Densidad (g/cm³)	0,946	0,955	0,958
I2 (g/10 min)	0,18	0,27	0,18
I5 (g/10 min)	0,99	1,08	1,28
I21 (g/10 min)	21,8	26,7	29,9
MFR - I21/I2	121	99	166
MFR - I21/I5	22	25	23,3
Mn (g/mol)	12.019	10.251	22.733
Mw (g/mol)	174.207	182.727	266.554
Mz (g/mol)	1.072.418	865.000	2.088.078
Mw/Mn	14,5	17,8	11,7
Mz/Mw	6,2	4,7	7,8
Viscosidad-V.01 (Pas)	47.533	36.234	75.636
Viscosidad - V100 (Pas)	1557	1680	1364
Relación de adelgazamiento por cizallamiento	30,5	21,6	55,5
Módulo secante a 2 % (ksi)	125	155	165
Módulo de endurecimiento por deformación (MPa)	29,94	37,3	15,9
PENT (horas)	21,5	60,2	No medida
ESCR (horas)	893	>1000	165
Componente de HMW % en peso	-	-	22 %
Componente de LMW % en peso	-	-	78 %

5 Prueba y extrusión de tubería

Las tuberías están formadas de IE2, CE1 y CE2.

Las tuberías se evalúan para pruebas de rotura

hidrostática. Las tuberías son 1" IPS (tamaño de tubería de hierro) SDR11 (relación de diámetro estándar). Para formar las tuberías, se agregan bolillas a la tolva de alimentación de la línea de extrusión de la tubería de alimentación de ranura de 60 mm de American Maplan (L/D=30/1). Las muestras de tubería se extruden hasta un diámetro externo (OD) y tolerancias de grosor de pared según ASTM D 3035. Las dimensiones de tubería se miden según ASTM D 2122. El diámetro externo se mide usando una cinta de pi calibrada. El grosor de pared se mide usando un micrómetro calibrado. La prueba estática se realiza de acuerdo con ASTM D1598 a 73 °F (23 °C). Las condiciones de extrusión de tuberías y las dimensiones finales se encuentran en la Tabla 3 a continuación.

15

Tabla 3 - Condiciones de extrusión de tubería y dimensiones finales

Resina	IE2	CE1	CE2
Modalidad	Bimodal	Unimodal	Bimodal
Temperaturas de zona (F)			
Matriz 1	390	390	390
	390	390	390
	390	390	390
	390	390	390
	390	390	390
	390	390	390
	390	390	390
	390	390	390

Barril 1	370	370	370
	380	380	380
	390	390	390
	390	390	390
Fusión (sonda) (F)	284	301	293
Presión de barril (psi)	1608	1665	1703
RPM del husillo	49,5	51,4	47,8
Amperios del motor (%)	81	87	86
Velocidad de extractor (ft/min)	28,1	27,65	27,65
Velocidad (lbs/h)	302,4	301,9	302,1
Velocidad específica (lb/h/rpm)	6,11	5,87	6,32
Entrada de energía específica (J/g)	548	570	530
Salida de matriz de temperatura de fusión (F)	422	428	428
OD de tubería (in)	1,304	1,312	1,306
Rango de grosor de pared de tubería (in)	0,123-0,128	0,124-0,129	0,126-0,129