



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 413**

51 Int. Cl.:
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04445026 .0**

86 Fecha de presentación : **12.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1574549**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Tubería a presión de LLDPE.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Johansson, Solveig;**
Olsson, Sune;
Larsson, Haakan y
Vahteri, Markku

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 274 413 T3

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

ES 2 274 413 T3

DESCRIPCIÓN

Tubería a presión de LLDPE.

5 **Campo técnico del invento**

El presente invento se refiere a una composición de polietileno de baja densidad, lineal y multimodal para la preparación de una tubería a presión.

10 El invento además se refiere a una tubería a presión, que comprende dicha composición, a un proceso para la fabricación de una tubería formada por la composición y a un proceso para el reciclaje del material de la tubería formada por la composición de acuerdo con el invento. Además, el invento se refiere a la utilización de una tubería a presión como tubería de riego, especialmente como tubería de riego por goteo.

15 **Antecedentes del invento**

Normalmente, las tuberías para riego se usan bajo condiciones adversas y por consiguiente la resistencia al cuarteamiento por tensiones del medio activo es de vital importancia. Se requiere resistencia mecánica durante la instalación y por motivos de durabilidad. El calor solar y la luz se suman a la tensión del medio activo, por ejemplo, la temperatura elevada puede ser de 60°C. Otra fuente de tensión del medio activo es el agua de riego que contiene fertilizantes y pesticidas. Estas sustancias químicas se encuentran modificadas con el fin de que sean lo menos solubles en agua posible, dado que deben adherirse a las plantas y al suelo y no ser arrastradas. Por consiguiente, existe riesgo de que estas sustancias químicas migren hacia el interior de las tuberías de riego. Normalmente, esto provoca un fallo ya que un polímero "hinchado" tiene menor resistencia mecánica.

25 Un tipo especial de tuberías de riego con las destinadas a riego por goteo. Normalmente, tales tuberías son de pared muy fina y no son autoportantes, por ejemplo más como una tubería de jardinería. Normalmente, el diámetro es menor que 32 mm. Como ejemplo puede mencionarse una película soldada en la que el agua gotea a lo largo de una soldadura especial, estando dicha soldadura provista de agujeros y con una forma similar a la de un laberinto. Otro tipo de tubería para riego por goteo es una manguera que está cortada y que tiene una pieza pequeña de película permeable al agua soldada a ella, o un dispositivo especial que permite que el agua salga hacia el exterior de la tubería. En otro ejemplo, se suelda una pequeña cavidad en el interior de la manguera. A continuación, el agua puede viajar a través de los laberintos de la cavidad y hacia el exterior a través de un pequeño agujero en la cavidad.

35 Para todas las realizaciones de tuberías de riego resulta común un buen factor de soldadura, ya que las tuberías no son autoportantes y tienen una pared muy fina. Las tuberías de riego se emplean en agricultura de forma convencional. Pueden enterrarse mediante arada en el suelo o desenrollarse y retirarse lentamente cuando se introduce agua a través de ellas. Esto puede repetirse diariamente. Además, normalmente la instalación de dichas tuberías de riego es temporal y deben resistir el aplastamiento por parte de los tractores y la maquinaria similar. Esto significa que un requisito son propiedades de abrasión extremadamente buenas, ya que las tuberías, por ejemplo, se encuentran dispuestas sobre el suelo.

Otro requisito especial es una buena resistencia al impacto. Especialmente, cuando las tuberías están instaladas en un suelo pedregoso, un requisito es una buena resistencia a la entalla.

45 Además, con respecto a las tuberías de riego, un problema conocido es que los fertilizantes usados en las tuberías de riego provocan la reducción de la resistencia a la fisuración por esfuerzos latentes ambientales (ESCR). Otra nomenclatura para ESCR, especialmente utilizada en las aplicaciones de tuberías, es resistencia a la propagación lenta de grietas (SCG).

50 Debido a su bajo precio, el polietileno de baja densidad (LDPE) es un material empleado todavía en las tuberías de riego por goteo. No obstante, se sabe que el LDPE presenta una pobre resistencia a la fisuración por esfuerzos latentes.

55 En el LLDPE unimodal se ha logrado una mejora de las propiedades de ESCR y de resistencia del LDPE. En la actualidad, las tuberías a presión destinadas al riego se fabrican de, por ejemplo, polietileno de baja densidad, lineal y unimodal (LLDPE), polietileno de densidad media unimodal (MDPE), polietileno de alta densidad unimodal (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE).

60 En la aplicación de las tuberías a presión como tuberías de riego, resulta ventajoso tener tuberías flexibles y de bajo peso. No obstante, los polímeros de alta densidad unimodales presentan buenas propiedades mecánicas y tienen un módulo E elevado, pero por consiguiente presentan baja flexibilidad. Los polímeros de baja densidad, lineales y unimodales son flexibles debido a su bajo valor del módulo E pero tienen propiedades mecánicas pobres. Por tanto, hasta ahora, no ha sido posible combinar las propiedades de bajo peso y buena flexibilidad en la producción de tuberías a presión.

65

Sumario del invento

El objeto del presente invento es proporcionar una composición mejorada de polietileno de baja densidad, lineal y multimodal para la preparación de una tubería a presión, por ejemplo, una tubería de riego, especialmente una tubería de riego por goteo.

De esta forma, es un objeto del presente invento proporcionar una composición de polietileno de baja densidad, lineal y multimodal con buenas propiedades mecánicas, tales como propagación lenta de grietas (SCG) y propagación rápida de grietas (RCP), que pueda prepararse a gran escala con el equipamiento actualmente disponible.

De acuerdo con el invento, este objetivo se ha logrado por medio de una composición de polietileno de baja densidad, lineal y multimodal, que se caracteriza porque dicha composición se prepara *in situ* y tiene una densidad (ISO 1183) de 910-940 Kg/m³, un módulo E (ISO 527) dentro del intervalo de < 800 MPa, una resistencia a la abrasión (ASTM D 4060) de < 20 y un MFR2 (ISO 1133) a 190°C/2 Kg de < 2 g/10 min.

Otro objeto del presente invento es proporcionar una tubería para riego.

De acuerdo con el invento, este objetivo se ha logrado mediante una tubería a presión producida a partir de una composición de polietileno de baja densidad, lineal y multimodal de acuerdo con las reivindicaciones 1-13.

Otro objetivo del invento es proporcionar un proceso para la fabricación de una tubería a presión preparada a partir de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13. Este objetivo se ha logrado mediante un proceso, en el que se somete a soplado una película de dicha composición y posteriormente se suelda para formar la tubería.

Además, el invento proporciona la utilización de una tubería a presión como tubería de riego, especialmente como tubería de riego por goteo.

Mediante el invento, es posible producir una composición de polietileno especialmente destinada a fines de riego. En comparación con las composiciones de polietileno unimodales, la composición del invento tiene los beneficios de una vida más larga, mayor resistencia a la presión, mejor resistencia a la abrasión, mejores propiedades de propagación lenta de grietas, mejor RCP (demostrado como valores elevados de impacto Charpy a baja temperatura), un mayor módulo E y más flexibilidad.

De manera sorprendente, mediante el invento, se ha encontrado que el material de LLDPE bimodal, además de otras propiedades requeridas, es decir, resistencia al impacto, clase de presión, también muestra una resistencia mejorada a propagación lenta de grietas (evaluada con CTL y con un ensayo de entalla de tubería) y una buena resistencia a la abrasión que lo convierte en especialmente apropiado para las tuberías de riego. Debido a la resistencia mecánica mejorada de la composición, es posible producir tuberías con las paredes más finas, tales como tuberías de riego por goteo. Por consiguiente, esto también da lugar a tuberías que son más flexibles.

Otras características distintivas y ventajas del invento aparecerán a partir de la especificación siguiente y de las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La "modalidad" de un polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción de peso del polímero como función de su peso molecular. Si el polímero se produce en un proceso de varios reactores, empleando reactores acoplados en serie y/o con reflujo, empleando diferentes condiciones en cada reactor, las diferentes fracciones producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular. Cuando las curvas de distribución de peso molecular de estas fracciones se superponen con la curva de distribución de peso molecular del producto total de polímero resultante, esa curva muestra dos o más máximos o al menos se ensancha claramente en comparación con las curvas de las fracciones individuales. Dicho producto de polímero, producido en dos o más zonas de reacción, se denomina bimodal o multimodal dependiendo del número de zonas.

En el contexto del presente invento, todos los polímeros producidos de esta forma en dos o más reactores se denominan "multimodales". Nótese aquí que también las composiciones químicas de las diferentes fracciones pueden ser diferentes. De esta forma, una o más fracciones pueden estar formadas por un copolímero de etileno, mientras que una o más del resto de fracciones puede estar formada de un homopolímero de etileno.

Escogiendo apropiadamente las diferentes fracciones de los polímeros y sus proporciones en el polietileno multimodal, es posible obtener una tubería con buenas propiedades mecánicas junto con buena capacidad de procesado, buena resistencia a la propagación lenta de grietas y una elevada tasa de carga de trabajo.

La composición de la tubería de riego del presente invento es polietileno multimodal, preferiblemente polietileno bimodal. El polietileno multimodal comprende una fracción de copolímero u homopolímero de etileno de bajo peso molecular (LMW) y una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular (HMW). Dependiendo de si el po-

ES 2 274 413 T3

5 lietileno multimodal es bimodal o tiene una modalidad más elevada, las fracciones LMW y HMW pueden comprender una única fracción cada una o incluir subfracciones, es decir, el LMW puede comprender dos o más sub-fracciones LMW y de manera similar la fracción de HMW puede comprender dos o más sub-fracciones de HMW. Es una característica propia del presente invento que la fracción de LMW sea un copolímero u homopolímero de etileno y que la fracción de HMW sea un copolímero de etileno. Por cuestión de definición, la expresión “homopolímero de etileno” empleada en la presente memoria se refiere a un polímero de etileno que está formado considerablemente, es decir, hasta un mínimo de 97% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99,5% en peso, y del modo más preferido al menos 99,8% en peso por etileno y de esta forma es un polímero de etileno de HD que preferiblemente únicamente incluye unidades de monómero de etileno.

10 Una característica propia del presente invento es la densidad del polietileno multimodal. Por razones de resistencia, la densidad está dentro del intervalo 910-940 Kg/m³, preferiblemente 910-932 Kg/m³, más preferiblemente 910-925 Kg/m³, medido de acuerdo con ISO 1183.

15 El módulo de elasticidad se determina de acuerdo con ISO 527. Preferiblemente, la tubería a presión fabricada con la composición de polímero multimodal de acuerdo con el presente invento tiene un módulo de elasticidad de 800 MPa como máximo, más preferiblemente de 500 MPa como máximo, y del modo más preferido de 400 MPa como máximo.

20 Otra característica importante de la composición de acuerdo con el invento es la resistencia a la abrasión. Con el fin de que las tuberías a presión del invento puedan resistir las frecuentes condiciones severas de aplicación, la resistencia a la abrasión de la composición debería ser <20, medida de acuerdo con ASTM D 4060.

25 Además, el flujo en masa fundida (MFR) es una propiedad importante del polietileno multimodal para las tuberías de acuerdo con el invento. El MFR se determina de acuerdo con ISO 1133 y se indica en g/10 min, y una indicación de la fluidez, y con ello de la capacidad de procesado del polímero. La capacidad de procesado de la tubería (o de su polímero) se define mediante la capacidad de tratamiento (Kg/h) por revoluciones por minuto (rpm) del husillo en el extrusor.

30 Cuanto mayor sea el flujo en masa fundida, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a diferentes valores de carga tales como 2,16 Kg (MRR₂; ISO 1133) o 5,0 Kg (MFR₅; ISO 1133) o 21,6 Kg (MFR₂₁; ISO 1133). En el presente invento, el polietileno multimodal debería tener un MFR₂ de < 2 g/10 min, preferiblemente MFR₂ < 1 g/10 min, más preferiblemente MFR₅ < 2 g/10 min. La relación de flujo, FRR, es la relación entre MFR_{peso1} y MFR_{peso2}, es decir, FRR_{21/5} significa la relación entre MFR₂₁ y MFR₅.

35 Además de MFR, la viscosidad y la sensibilidad al corte obtenidas a partir de medidas reológicas dinámicas facilitan la comprensión de la capacidad de procesado. Los datos reológicos LVE dinámicos se midieron en un Rheometric RDA II. Las medidas se hicieron sobre placas fundidas sometidas a presión a 190°C, en atmósfera de nitrógeno y una configuración de placas paralelas (25 mm) con una separación de 2 mm. Los datos se recogieron con una escala de frecuencia de 0,01 a 300 rad/s. Antes de llevar a cabo la frecuencia de barrido esfuerzo, se llevaron a cabo barridos para establecer la región lineal.

40 A partir de la medida, se obtiene el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') como una función de la frecuencia aplicada (ω). Esto permite calcular la viscosidad del complejo (η^*) junto con el módulo del complejo (G*) a partir de los datos dinámicos empleando las Ecuaciones 1 y 2:

$$G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (1)$$

50

$$\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} / \omega \quad (2)$$

55 Se usó el valor de la viscosidad del complejo a bajo valor de G*, (correspondiente al valor de frecuencia baja) como medida del peso molecular del polímero. Para comparar las diferentes medidas, se escogió un punto de referencia a partir de la curva de viscosidad a un valor relativamente bajo de módulo del complejo, η^* a G* de 2,7 kPa.

Mientras que la viscosidad a una baja velocidad de corte está influenciada en gran medida por el peso molecular del polímero, la sensibilidad frente al corte y la elasticidad en masa fundida reflejan la amplitud (reológica) del MWD.

60 SHI es un índice para describir la sensibilidad frente al corte y la amplitud reológica. SHI se define como la relación de viscosidades de complejo η^* tomadas a dos valores de módulo G* del complejo. SHI 2,7/210 corresponde a una relación de viscosidad del complejo η^* a G*= 2,7 KPa y a una viscosidad del complejo η^* a G*= 210 KPa

65

$$SHI_{2,7/210} = \frac{\eta^* (G^* = 2700 \text{ Pa})}{\eta^* (G^* = 210000 \text{ Pa})}$$

ES 2 274 413 T3

La prueba de resiliencia Charpy a baja temperatura evalúa resiliencia al impacto y por tanto proporciona un modo de evaluar la resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP). En una realización preferida del invento, la composición tiene una resiliencia al impacto Charpy a 23°C de al menos 67 KJ/m² y una resiliencia al impacto de Charpy a 0°C de al menos 78 KJ/m², medido de acuerdo con ISO 179.

5 La resistencia a la propagación lenta de grietas en tuberías se determina de acuerdo con ISO 13479:1997 (Ensayo de Entalla de Tuberías, PNT). En otra realización preferida del invento las tuberías entalladas fabricadas con la composición de polietileno tienen un valor de propagación lenta de grietas, a un valor de entalla de 5,0 bares, de < 500 h, y a un valor de 4,0 bares, de > 2000 h, medido de acuerdo con ISO 13479:1997 (Ensayo de Entalla de Tuberías, PNT).
10 También se evaluaron las propiedades de propagación lenta de grietas con un método de carga de tracción constante para ESCR, ISO 6252 con entalla (CTL).

El comportamiento de presión se evalúa en términos del número de horas que la tubería resiste una determinada presión a una determinada temperatura. Los ensayos de presión se llevaron a cabo de acuerdo con ISO 1167, con puntos de control de nivel PE63, PE50 y PE40. Preferiblemente, una tubería a presión preparada con la composición de polímero multimodal de acuerdo con el presente invento tiene una resistencia a la presión de al menos 5000 h a 2,0 MPa/80°C, y más preferiblemente de al menos 1000 h a 2,5 MPa/80°C.

15 Cuanto mejores sean las propiedades de abrasión mecánica, propagación lenta de grietas (SCG) y propagación rápida de grietas (RCP) de la composición de polímero empleada para las tuberías, más finas puede ser las paredes, aunque siempre reuniendo los requisitos necesarios para las tuberías a presión. Paredes finas también significa ahorro de material del polímero y un procesado más fácil de las tuberías, lo que da lugar a una reducción de coste. Las tuberías de riego por goteo de polietileno de baja densidad multimodal son más flexibles que las tuberías de riego por goteo de polietileno de alta densidad multimodal y son, por tanto, se pliegan más fácilmente en un rollo.

25 Nótese que la composición de polímero multimodal del presente invento se caracteriza, no por cualquiera de las características definidas anteriormente por separado, sino por la combinación de todas las características definidas en la reivindicación 1. Mediante esta combinación única de características es posible obtener una composición de polietileno para tuberías de riego de rendimiento superior, en particular en lo que se refiere a capacidad de procesado, vida útil, relación de presión, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto, resistencia a la propagación lenta de grietas y propagación rápida de grietas.

30 La tubería de riego por goteo preparada con la composición de polietileno multimodal del presente invento se prepara de forma convencional, preferiblemente mediante extrusión en un extrusor. Esta es una técnica bien conocida por el experto y, por tanto, otras consideraciones particulares no son necesarias con respecto a este aspecto. Las tuberías también pueden prepararse mediante extrusión de una película y posterior conformado de las tuberías mediante soldadura de la película/bandas.

40 Se conoce previamente la producción de polímeros de olefina multimodales, en particular bimodales, tales como polietileno multimodal, en dos o más reactores o zonas conectadas en serie y/o con reflujo. Como ejemplo de esta técnica anterior, puede mencionarse la patente europea 517 868, relativa a la producción de polímeros multimodales.

45 De acuerdo con el presente invento, las principales etapas de polimerización se llevan a cabo preferiblemente como combinación de polimerización en suspensión/polimerización en fase gas. Preferiblemente, la polimerización en suspensión se lleva a cabo en el denominado reactor de bucle. Con el fin de producir la composición del invento con propiedades mejoradas, se requiere un método flexible. Por este motivo, es preferible que la composición se produzca en dos etapas de polimerización principales en una combinación de reactor en bucle/reactor en fase gas. De manera opcional y ventajosa, las principales etapas de polimerización pueden ir precedidas de una pre-polimerización, en cuyo caso se produce un 1-5% en peso de la cantidad total de polímeros. Preferiblemente, el prepolímero es un homopolímero (HDPE) o copolímero de etileno. Durante la polimerización, preferiblemente todo el catalizador se introduce en el reactor de bucle (primer reactor) y se lleva a cabo la prepolimerización como polimerización en suspensión. Tal prepolimerización conduce a partículas menos finas que se producen en los siguientes reactores y a un producto más homogéneo que se obtiene al final. De manera general, esta técnica da como resultado una mezcla de polímero multimodal a través de la polimerización con el coadyuvante de catalizador Ziegler-Natta o de metaloceno (de sitio único, SS) en los diferentes reactores de polimerización posteriores. En la producción de polietileno bimodal, que de acuerdo con el invento constituye el polímero preferido, se produce un polímero de etileno en un reactor de bucle (segundo reactor), bajo determinadas condiciones con respecto a la concentración de hidrógeno-gas, temperatura, presión, y demás. Tras la polimerización en el segundo reactor, el polímero que incluye el catalizador es transferido a un tercer reactor, un reactor de fase gas, donde tiene lugar otra polimerización bajo otras condiciones. Normalmente, se produce un homopolímero o un copolímero de elevado flujo en masa fundida (bajo peso molecular, LMW) en el segundo reactor, mientras en el tercer reactor se produce un segundo polímero de reducido flujo en masa fundida (elevado peso molecular, HMW) y con adición de comonomero.

65 Como comonomero de la fracción HMW es posible utilizar varias alfa-olefinas con 4-20 átomos de carbono, pero el comonomero es preferiblemente un alqueno C₄-C₂₀ escogido en el grupo formado por 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-eicoseno. Preferiblemente, la cantidad de comonomero es tal que comprende 1,0-4,0% molar, más preferiblemente 2,0-4,0% molar del polietileno multimodal.

ES 2 274 413 T3

El producto final resultante está formado por una mezcla íntima de polímeros de los tres reactores, formando las diferentes curvas de distribución de peso molecular de estos polímeros una curva de distribución de peso molecular que tiene un máximo ancho o dos o más máximos, es decir, el producto final es una mezcla de polímero multimodal. Dado que los polímeros multimodales, y especialmente bimodales, los polímeros de etileno y su producción pertenece a la técnica anterior, no se aporta una descripción detallada de ello, pero se hace referencia a la patente europea 517 868 anteriormente mencionada. Otras configuraciones de proceso tales como bucle-bucle o fase gas-fase gas también serían capaces de producir calidades de LLDPE apropiadas para las tuberías a presión. El orden de producción de las diferentes fracciones moleculares puede invertirse, si el polímero se separa apropiadamente del comonomero, el hidrógeno y el etileno.

Como se ha establecido anteriormente, es preferible que la composición de polietileno multimodal de acuerdo con el invento sea una mezcla de polímero multimodal. También es preferible que esta mezcla de polímero multimodal haya sido producida mediante la polimerización anterior, bajo diferentes condiciones de polimerización en dos o más reactores de polimerización conectados en serie. Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción obtenida de esta forma, lo más preferido es llevar a cabo la polimerización en un reactor de prepolimerización/reactor de bucle/reactor de fase gas. Preferiblemente, las condiciones de polimerización del método preferido de dos etapas se escogen de manera que se produzca un polímero de peso molecular comparativamente bajo en una etapa, preferiblemente la segunda etapa, mientras que se produce un polímero de elevado peso molecular que tiene un contenido de comonomero en otra etapa, preferiblemente la tercera etapa. No obstante, es posible invertir el orden de estas etapas.

En una realización preferida de la polimerización en reactor de bucle seguido de reactor en fase gas, la temperatura de polimerización en el reactor de bucle es preferiblemente de 92-98°C, más preferiblemente de alrededor de 95°C, y la temperatura en el reactor de fase gas es preferiblemente de 75-90°C, más preferiblemente de 80-87°C. Si se requiere, es posible añadir a los reactores un agente de transferencia de cadena, preferiblemente hidrógeno.

El polímero y un lote maestro se fundieron en un extrusor de doble husillo, se homogeneizaron, se descargaron y se sometieron a formación de pellets. El compuesto de polímero también puede formarse con aditivos necesarios. El lote maestro puede añadirse más tarde durante la extrusión de las tuberías.

Como se ha indicado anteriormente, el catalizador para la polimerización del polietileno multimodal del invento puede ser un catalizador de tipo Ziegler-Natta. Otros catalizadores preferidos son los descritos en EP 0 678 103, WO 95/12622, WO 97/28170, WO 98/56 831 y/o WO 00/34341.

Un “compuesto de metal de transición” puede ser cualquier compuesto de transición que muestre actividad catalítica solo o junto con un cocatalizador/activador. Los compuestos de metales de transición son bien conocidos en la técnica y abarcan, por ejemplo, compuestos de metales del grupo 3 a 10, por ejemplo, 3 a 7, tales como los grupos 4 a 6, (IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry 1989), así como también lantánidos y actínidos.

Los compuestos de metales de organotransición pueden tener la siguiente fórmula I:



en la que M es un metal de transición como se ha definido anteriormente y cada X es de manera independiente un ligando aniónico monovalente, tal como un ligando- σ , cada L es de forma independiente un ligando orgánico que se une a M, R es un grupo puente que une dos ligandos L, m es 1, 2 ó 3, n es 0 ó 1, q es 1, 2 ó 3, y m+q es igual a la valencia del metal.

Por “ligando- σ ” se entiende un grupo unido al metal en uno más sitios a través de un enlace sigma.

De acuerdo con una realización, dicho compuesto I de metal de organotransición es un grupo de compuestos conocido como metalocenos. Dichos metalocenos soportan al menos un ligando orgánico, generalmente 1, 2 ó 3, por ejemplo, 1 ó 2, que está unido al metal mediante un enlace η , por ejemplo, un ligando η^{2-6} , tal como un ligando η^5 . Preferiblemente, un metaloceno es un metal de transición del grupo 4 a 6, de manera apropiada un titanoceno, circonoceno o hafnoceno, que contiene al menos un ligando- η^5 , que es por ejemplo un ciclopentadienilo opcionalmente sustituido; un indenilo opcionalmente sustituido, un tetrahidroindenilo opcionalmente sustituido o un fluorenilo opcionalmente sustituido.

El compuesto de metaloceno puede tener la fórmula II:



cada Cp es de manera independiente un ligando homo o heterociclopentadienilo sustituido y/o condensado, por ejemplo un ligando ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido; escogiéndose el sustituyente(s) opcional(es) preferiblemente entre halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀ ó arilalquilo C₇-C₂₀), cicloalquilo C₃-C₁₂ que contiene 1,2, 3 ó 4 heteroátomo(s) en el resto de anillo, heteroarilo C₆-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, -SiR₃,

ES 2 274 413 T3

-OSiR''₃, -SR'', -PR''₂ ó -NR''₂, cada R'' es de manera independiente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ o arilo-C₆-C₂₀; o por ejemplo en el caso de -NR''₂, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos;

5

R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en el que el heteroátomo(s) puede ser, por ejemplo, un átomo de Si, Ge y/o O, en el que cada uno de los átomos del puente pueden soportar de manera independiente sustituyentes, tales como sustituyentes alquilo C₁-C₂₀, tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, tri(alquil-C₁-C₂₀)siloxi ó arilo-C₆-C₂₀; o un puente de 1-3, por ejemplo, uno o dos, heteroátomos, tales como átomo(s) de silicio, germanio y/o oxígeno, por ejemplo, -SiR¹₂-, en el que cada R¹ es de manera independiente alquilo-C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ o residuo de tri(alquil-C₁-C₂₀)sililo, tal como trimetilsilil-;

10

M es un metal de transición del grupo 4 a 6, tal como grupo 4, por ejemplo, Ti, Zr o Hf;

15

cada X es de manera independiente un ligando-sigma, tal como H, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, arilalqueno C₇-C₂₀, -SR'', -PR''₃, -SiR''₃, OSiR''₃ ó -NR''₂; cada R'' es de manera independiente hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ ó arilo C₆-C₂₀; o por ejemplo, en el caso de -NR''₂, los dos sustituyentes R'' pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o de seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos;

20

y cada uno de restos de anillo mencionados anteriormente solos o como parte de un resto como el sustituyente para Cp, X, R'' o R₁ pueden además estar sustituidos por ejemplo con un alquilo C₁-C₂₀ que puede contener átomos de Si y/o O;

25

n es 0 ó 1

m es 1, 2 ó 3, por ejemplo, 1 ó 2

30

q es 1, 2, ó 3, por ejemplo 2 ó 3

m + q es igual a la valencia de M.

Dichos metalocenos II y su preparación son bien conocidos en la técnica.

35

De manera alternativa, en otro subgrupo de los compuestos de metaloceno, el metal soporta un grupo Cp como se ha definido anteriormente y de manera adicional un ligando η^1 o η^2 , en el que dichos ligandos pueden o no estar unidos uno a otro mediante puente. Este subgrupo incluye los denominados "compuestos escorpionato" (con geometría restringida) en los que el metal ha formado complejo mediante un ligando η^5 unido mediante un puente a un ligando η^1 o η^2 , preferiblemente un ligando η^1 (por ejemplo mediante enlace σ), por ejemplo, un complejo de metal de un grupo Cp como se ha definido anteriormente, por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo, que soporta, a través de un miembro de puente, un grupo acíclico o cíclico que contiene al menos un heteroátomo, por ejemplo, NR''₂ como se ha definido anteriormente. Tales compuestos se describen por ejemplo en el documento WO 96/13529, cuyos contenidos se incorporan en la presente memoria como referencia.

45

Otro subgrupo de los compuestos de metales de organotransición de fórmula I con carácter de sitio activo único y por tanto susceptible de ser utilizado en el presente invento es conocido como metalocenos en los que el metal de transición (preferiblemente un metal del grupo 4 a 6, de manera apropiada Ti, Zr o Hf) tiene un ligando de coordinación diferente de un ligando η^5 (es decir, distinto de un ligando ciclopentadienilo). Como ejemplos de tales compuestos, entre otros, complejos de metal de transición con ligandos cíclicos o acíclicos, alifáticos o aromáticos, basados en nitrógeno, por ejemplo, tales como los descritos en la solicitud anterior de los solicitantes WO 99/10353 o en la revisión de V.C. Gibson y col., en Angew. Chem. Int. Ed., engl., vol. 38, 1999, pp 428-447 o con ligandos basados en oxígeno, tales como complejos de metales del grupo 4 que soportan ligandos alcóxido bidentados cíclicos o acíclicos alifáticos o aromáticos, por ejemplo, ligandos bisfenólicos con enlace puente opcionalmente sustituidos (véase entre otros la revisión anterior de Gibson y col.). Otros ejemplos específicos de ligandos que no son η^5 son amidas, amido-difosfano, amidinato, aminopiridinato, benzamidinato, triazacilonano, alilo, hidrocarbilo, beta-dicetimato y alcóxido.

50

Otro subgrupo apropiado de compuestos de metal de transición incluye los bien conocidos catalizadores Ziegler-Natta que comprenden un compuesto de metal de transición del Grupo 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC) y un compuesto del Grupo 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), y adicionalmente otros aditivos, tales como un donador. Preferiblemente, el catalizador preparado mediante el invento puede formar un componente de catalizador Ziegler-Natta que comprende un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y de manera opcional un compuesto donador interno. Dicho componente Ziegler-Natta puede usarse como tal o, preferiblemente, junto con un cocatalizador y/o un donador externo. De manera alternativa, el cocatalizador y/o el donador externo pueden incorporarse a dicho componente Ziegler-Natta cuando se prepara el catalizador de acuerdo con el método del invento. Los compuestos, composiciones y los métodos de preparación están bien documentados en la bibliografía de la técnica anterior, entre otros, libros de texto y bibliografía de patentes, para los compuestos y sistemas pueden mencionarse por ejemplo, EP-

65

ES 2 274 413 T3

A-688794 y los documentos de patente finlandesa nos. 86866, 96615, 88047 y 88048, cuyos contenidos se incorporan en la presente memoria como referencia.

La preparación de los metalocenos y no metalocenos, y de sus ligandos orgánicos, susceptibles de ser utilizados en el invento está bien documentada en la técnica anterior, y se hace referencia por ejemplo a los documentos citados anteriormente. Algunos de dichos compuestos también se encuentran disponibles a nivel comercial. De esta forma, dichos compuestos de metal de transición pueden prepararse de acuerdo con o de manera análoga a los métodos descritos en la bibliografía, por ejemplo, preparando primero el resto de ligando orgánico y posteriormente mediante metalación de dicho ligando orgánico (ligando- η) con un metal de transición. De manera alternativa, puede intercambiarse un ion metálico del metaloceno existente por otro ion metálico mediante transmetalación.

A continuación se ilustrará el presente invento por medio de ejemplos no limitantes de las realizaciones preferidas con el fin de facilitar más la comprensión del invento.

15 Ejemplos

Se produjeron composiciones de polietileno de baja densidad, lineal y multimodal para la preparación de un tubería a presión, en tres reactores consecutivos con catalizador de tipo Ziegler-Natta (ZN) o de tipo metaloceno (SS). El primer reactor se utilizó para producir una cantidad pequeña de polímero (1-5% en peso). En el segundo y en el tercer reactor se produjo polietileno de bajo peso molecular y polietileno de alto peso molecular. De manera opcional, el comonomero puede o no estar presente en los tres reactores. El primer reactor se puede usar o no dependiendo de las condiciones de polimerización. En el Ejemplo 5 y 6 se añadieron un Carbon Black Masterbatch al 5,75% (CBMB) y un estabilizador que incluía 0,15% en peso de Castearat® y 0,22% en peso de Irganox® B225. Las condiciones de producción para la producción de los polímeros y sus características se encuentran a continuación en la tabla 1. En la tabla 2 se presentan los resultados del ensayo de presión.

TABLA 1

		Ej. Comp.	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
	Unidad	Unimodal ZN	Bimodal ZN Natural	Bimodal ZN Natural	Bimodal ZN Carbon Black + estabilizador	Bimodal ZN Carbon Black + estabilizador	Bimodal SS natural
Ciclo MFR2	g/10 min		300	400			147
Ciclo de densidad	Kg/m ³		951	970			938
Densidad final GPR	Kg/m ³	920	923	931			923
Relación	%peso/ %peso/ % peso	Unimodal	1/40/59	1/40/59			49/51
Compuesto MFR2	g/10 min	0,75	0,2	0,18	0,22	0,2	0,55
Compuesto MFR5	g/10 min	3,32	0,87	0,78	0,93	0,84	1,66
Compuesto MFR21	g/10 min	61	21	19	23	21	23
Compuesto FRR	g/10 min	18	26	26	25	26	14
eta 2,7	kPa	177,83	61,14	55,44	80,15	53,5	
SHI 2.7/210			47,89	50,74	22,38	33,97	
G' (G* 5,0 kPa)	Mpa	3196	2364	2262	1980	2387	
Charpy 23°C	kJ/m ²	65,6	69,3	85,4			
Charpy 0°C	kJ/m ²	75,1	91,3	94,7	79,7	94,7	96,4
CTL 5,5 MPa	h	79	501	223			
CTL 5,0 MPa	h				1178	519	250
Módulo E	MPa	342	441	582	420	586	365
Módulo Flex 3 P Bend (ISO 178)	MPa	287	320	471			324
Abrasión	mg/1000 rev	22,5	13	13			8,6

ES 2 274 413 T3

TABLA 1

		Ej. Comp.	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	
	Unidad	Unimodal ZN	Bimodal ZN Natural	Bimodal ZN Natural	Bimodal ZN + Carbon Black + estabilizador	Bimodal ZN + Carbon Black + estabilizador	Bimodal SS natural	
5	20°C, 8 MPa	h	221 D	18 D	660 D	34,7 D	> 5038	> 12480
	20°C, 7 MPa	h		416 D	> 15346	4677 D	> 12480	> 12480
10	20°C, 6,5 MPa	h	> 14340	> 13715	> 15346			
	20°C, 3,5 MPa	h				O D	181 D	1210 D
	20°C, 3,2 MPa	h	0,2 D	0,1 D	15335 D	23,7 D	> 14640	> 12500
	20°C, 2,5 MPa	h	4148 D	> 17754	> 17219	4677 D	> 12450	> 12480
	20°C, 2,0 MPa	h	> 17448	> 16163	7157			
15	20°C, 1,5 Mpa	h	> 17556	> 16163	> 17756			
	PNT 5,0 bares, 80°C	h	119	1061	> 10950			
	PNT 4,0 bares, 80°C	h	> 1043	> 10160	> 9960			

D = dúctil, >= ensayo detenido sin fallo

Por medio del invento, es posible producir una composición de polietileno especialmente apropiada para fines de riego por goteo. En comparación con las composiciones de polietileno unimodal, la composición del invento tiene los beneficios de una vida útil larga, elevada resistencia a la presión, mejor resistencia a la abrasión, mejores propiedades de propagación lenta de grietas, mejores valores de Charpy a 0°C y modulo E más elevado.

ES 2 274 413 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de polietileno de baja densidad, lineal y multimodal, para la preparación de una tubería a presión, que se **caracteriza** porque dicha composición se prepara *in situ* y tiene una densidad (ISO 1183) de 910-940 kg/m³, un módulo E (ISO 527) dentro del intervalo de < 800 MPa, una resistencia a la abrasión (ASTM D 4060) de < 20 y un MFR₂ (ISO 1133) a 190°C/2 kg de < 2 g/10 min.
- 10 2. Una composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene una densidad de 910-932 kg/m³.
- 15 3. Una composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene una densidad de 910-925 kg/m³.
- 20 4. Una composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene un MFR₂ de < 1,0 g/10 min.
- 25 5. Una composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene un MFR₅ de < 2 g/10 min.
- 30 6. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que dicha composición tiene un módulo E de < 500 MPa.
- 35 7. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que dicha composición tiene una resistencia al impacto Charpy a 23°C de al menos 67 kJ/m² y una resistencia al impacto Charpy a 0°C de al menos 78 kJ/m², medido de acuerdo con ISO 179.
- 40 8. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que dicha composición tiene un valor de propagación lenta de grietas en el ensayo de entalla de la tubería a 80°C, 5,0 bares de > 500 h y a 4,0 bares de > 2000 h, medido de acuerdo con ISO 13479:1997.
- 45 9. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el catalizador de polimerización es un catalizador de tipo Ziegler-Natta.
- 50 10. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el catalizador de polimerización es un catalizador de tipo sitio único.
- 55 11. Una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que la composición se obtiene mediante polimerización en un reactor de una fracción de homo- o copolímero de etileno de bajo peso molecular, seguida de un segundo reactor de polimerización de un copolímero de etileno de alto peso molecular.
- 60 12. Una composición de polietileno de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el copolímero de etileno de la fracción de alto peso molecular es un copolímero de etileno y un comonomero de alqueno C₄-C₂₀ escogido en el grupo formado por 1- buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-eicoseno.
- 65 13. La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la que la composición se obtiene mediante polimerización en suspensión en un reactor de bucle de una fracción de etileno de bajo peso molecular, y polimerización en fase gas de una fracción de copolímero/etileno de alto peso molecular.
- 70 14. Una tubería a presión producida a partir de la composición de polietileno de baja densidad, lineal y multimodal, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13.
- 75 15. Un proceso para la fabricación de una tubería a presión preparada a partir de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que una película, a partir de dicha composición, es soplada y posteriormente soldada para formar la tubería.
- 80 16. La utilización de una tubería a presión de acuerdo con la reivindicación 14 como tubería de riego.
- 85 17. La utilización de una tubería a presión de acuerdo con la reivindicación 14 como tubería de riego por goteo.