



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 566**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/00** (2006.01)  
**C08F 4/69** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02803386 .8**  
86 Fecha de presentación : **20.11.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1446427**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2004**

54 Título: **Tubos plásticos de poliolefinas.**

30 Prioridad: **23.11.2001 DE 101 57 369**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.10.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.10.2007**

73 Titular/es: **Basell Polyolefine GmbH**  
**Bruhler Strasse 60**  
**50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es: **Mihan, Shahram;**  
**Vogt, Heinz y**  
**Beuermann, Ilka**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 281 566 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Tubos plásticos de poliolefinas.

5 La presente invención se refiere a tubos de plástico que se producen usando poliolefinas especiales y al uso de tales tubos.

10 El polietileno se usa en grandes cantidades para la producción de tubos, por ejemplo para sistemas de transporte de gas y agua, debido a que se requiere para tales tubos un material que tenga alta resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión y buena estabilidad a largo plazo. Numerosas publicaciones describen materiales que tienen una gama muy amplia de propiedades y procedimientos para su preparación.

15 Polímeros adecuados para la producción de tubos de plástico se describen, por ejemplo, en DE-A1-2540279 y se preparan por medio de un catalizador de cromo. Sin embargo, altas velocidades de procesamiento durante la extrusión conducen a un incremento en la rugosidad en el interior de los tubos.

20 Tubos de plástico que tienen resistencia a la ruptura por termofluencia, resistencia a los impactos y resistencia a la distorsión térmica particularmente altas se obtienen a partir de polietileno que tiene una alta densidad y altas masas molares, que también se reticula subsiguientemente. El polietileno descrito en DE-A1-2540279 también es adecuado para este propósito. Sin embargo, los rendimientos de reticulación son todavía demasiado bajos. Por lo tanto, para alcanzar altos grados de reticulación son necesarios tiempos de reticulación más prolongados, lo que conduce a una ralentización del procedimiento de fabricación y a costes superiores.

25 La Patente de EE.UU. 3.130.188 describe que los catalizadores de óxido de cromo soportados en gel de sílice modificados con fluoruros inorgánicos, por ejemplo hexafluorosilicato amónico, tienen alta actividad de polimerización, y el polietileno obtenido tiene una distribución de pesos moleculares estrecha. Sin embargo, una distribución de pesos moleculares estrecha conduce a menudo a una capacidad de procesamiento más pobre.

30 Se sabe que las propiedades como polímero de las poliolefinas pueden cambiarse y determinarse con amplios intervalos mediante el tipo y la estructura del catalizador de polimerización usado y el material de soporte usado. La composición del soporte de catalizador y del material catalíticamente activo sobre el mismo, su estructura y las condiciones de activación tienen un efecto decisivo sobre el comportamiento del catalizador en el procedimiento de polimerización, la actividad del catalizador y la estructura y las propiedades del polímero resultante. Por lo tanto, cambios muy pequeños en la composición o la estructura tanto del material catalíticamente activo como del material de soporte conducen a menudo a efectos sorprendentes.

40 Un objetivo de la presente invención es proporcionar tubos de plástico usando nuevas poliolefinas que puedan extraerse a velocidades de procesamiento altas y vencer las desventajas previamente mencionadas de la técnica anterior. Durante la reticulación, los tubos de plástico deben exhibir además altos rendimientos de reticulación.

Se ha encontrado ahora que este objetivo se alcanza mediante tubos de plástico que comprenden una poliolefina que puede prepararse por medio de un catalizador de cromo modificado con flúor y su uso para transportar gases y fluidos.

45 Se han encontrado además tubos de plástico reticulados, en donde los nuevos tubos de plástico se reticulan, y su uso para transportar gases y líquidos.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado que, usando catalizadores de cromo modificados con flúor del tipo de Phillips, es posible preparar poliolefinas cuyo perfil de propiedades sea ideal para el uso en tubos de plástico. Se ha encontrado que, usando catalizadores de cromo modificados con flúor, es posible preparar poliolefinas que tienen una relación equilibrada de capacidad de procesamiento a propiedades mecánicas. Se obtienen polímeros que son fácilmente procesables para dar tubos de plástico, teniendo dichos tubos de plástico una superficie interna lisa. Esto es particularmente sorprendente ya que estas propiedades habitualmente son exactamente las opuestas. Estas propiedades inusuales de poliolefinas preparadas por medio de catalizadores de cromo modificados con flúor pueden usarse ventajosamente en la producción de nuevos tubos de plástico.

60 Las poliolefinas para el uso en nuevos tubos de plástico se preparan usando un catalizador de cromo modificado con flúor, en particular un catalizador de cromo heterogéneo modificado con flúor. Para este propósito, catalizadores conocidos en la técnica anterior se modifican con flúor por medio de agentes de fluoración adecuados. Catalizadores de polimerización que contienen cromo convencionales que contienen gel de sílice o gel de sílice modificado como material de soporte y cromo como componente catalíticamente activo han sido desde hace mucho tiempo parte de la técnica anterior como los llamados catalizadores de Phillips en la preparación de polietileno. Los catalizadores de Phillips se activan antes de la polimerización, como norma a altas temperaturas, para estabilizar el cromo sobre la superficie del catalizador como especie de cromo(VI). Esta especie se reduce añadiendo etileno o agentes reductores para formar la especie de cromo catalíticamente activa.

65 Los catalizadores para la preparación de las poliolefinas para el uso en nuevos tubos de plástico son catalizadores de cromo asentados sobre un soporte de xerogel de sílice finamente dividido que tienen un diámetro de partícula

## ES 2 281 566 T3

en el intervalo de 20 a 2000  $\mu\text{m}$ , que se activan con aire y se modifican con un agente de fluoración inorgánico. Particularmente adecuados como materiales de soporte para estos catalizadores son materiales de soporte esféricos basados en hidrogeles de sílice que tienen un contenido de sólidos relativamente alto de 10 a 25% (calculado como  $\text{SiO}_2$ ). Estos materiales de soporte se cargan subsiguientemente con uno o más compuestos de cromo y se activan en una corriente de oxígeno anhídrico con una concentración de 10% en volumen, a de 400 a 1100°C.

La preparación de catalizadores adecuados se describe, por ejemplo, en DE 25 40 279 y se incorpora por la presente mediante referencia, llevándose a cabo la impurificación con fluoruro adicionalmente requerida alternativamente en la preparación de productos intermedios de catalizador (es decir, durante la etapa de impregnación) o durante la etapa de activación en el activador, por ejemplo mediante coimpregnación del soporte con una solución del agente de fluoración y el compuesto de cromo deseado, o añadiendo agentes de fluoración en la corriente gaseosa durante la activación con aire.

Catalizadores particularmente adecuados son aquellos que pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) Preparación de un xerogel de sílice finamente dividida mediante
  - a1) el uso de un hidrogel de sílice en partículas que contiene de 10 a 25% en peso de sólido (calculado como  $\text{SiO}_2$ ), es substancialmente esférico, tiene un diámetro de partícula de 1 a 8  $\mu\text{m}$  y se obtiene mediante
    - a11) la introducción de una solución de vidrio soluble sódico o potásico en una corriente turbulenta de un ácido mineral acuoso y tanto longitudinalmente como tangencialmente con respecto a la corriente,
    - a12) la pulverización de gotículas del hidrosol de sílice resultante en un medio gaseoso,
    - a13) dejar que el hidrosol pulverizado se solidifique en el medio gaseoso y
    - a14) liberación de las partículas substancialmente esféricas resultantes del hidrogel desde las sales sin envejecer previamente mediante lavado,
  - a2) la extracción de al menos 60% del agua contenida en el hidrogel por medio de un líquido orgánico,
  - a3) el secado del gel resultante a 180°C y una presión reducida de 13 mbar durante 30 minutos hasta que ya no se produce pérdida de peso (formación de xerogel) y
  - a4) el ajuste del diámetro de partícula del xerogel obtenido hasta de 20 a 2000  $\mu\text{m}$ ,
- b) carga del xerogel con cromo a partir de una solución de trióxido de cromo o de un compuesto de cromo que se convierte en trióxido de cromo bajo las condiciones de la fase c) y
- c) activación del producto resultante en una corriente gaseosa anhídrica, que contiene oxígeno en una concentración de más de 10% en volumen, a de 400 a 1100°C.

La preparación del soporte de catalizador y la aplicación del cromo se llevan a cabo aquí como se describe en DE-A 25 40 279.

Fase a)

Es esencial para una primera etapa que comprende la preparación del material de soporte usar un hidrogel de sílice que tenga un contenido de sólido relativamente alto de 10 a 25, preferiblemente de 12 a 20, de forma particularmente preferible de 14 a 20, % en peso (calculado como  $\text{SiO}_2$ ) y sea substancialmente esférico. El hidrogel de sílice se preparó de una manera especial que se describe en las fases a1) a a14). Las fases a1) a a13) se describen con más detalle en DE-A 21 03 243. La fase a14), el lavado del hidrogel, puede llevarse a cabo según se desee, por ejemplo de acuerdo con el principio de contracorriente con agua débilmente amoniacal (pH hasta aproximadamente 10) que tiene una temperatura de hasta 80°C.

La extracción del agua del hidrogel (fase a2)) se lleva a cabo preferiblemente usando un líquido orgánico que es de forma particularmente preferible miscible con agua, de la serie que consiste en alcoholes  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$  y/o las cetonas  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_5$ . Alcoholes particularmente preferidos son terc-butanol, 2-propanol, etanol y metanol. De la serie que consiste en las cetonas, se prefiere la acetona. El líquido orgánico también puede consistir en mezclas del líquido orgánico mencionado anteriormente, conteniendo en cada caso el líquido orgánico menos de 5, preferiblemente menos de 3, % en peso de agua antes de la extracción. La extracción puede llevarse a cabo en aparatos de extracción convencionales, por ejemplo extractores de columna.

## ES 2 281 566 T3

El secado (fase a3)) se efectúa preferiblemente a de 30 a 140°C, de forma particularmente preferible de 80 a 110°C, y preferiblemente de 1,3 mbar a presión atmosférica. Por razones que se refieren a la presión de vapor, una presión creciente también debe asociarse con un incremento en la temperatura, y viceversa.

- 5 El ajuste del diámetro de partícula del hidrogel obtenido (fase a4)) puede llevarse a cabo según se desee, por ejemplo moliendo y tamizando.

Fase b)

- 10 La aplicación del trióxido de cromo a xerogel se lleva a cabo preferiblemente a partir de una solución de una concentración de 0,05 a 5% en peso del trióxido de cromo en una cetona C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> o a partir de una solución de una concentración de 0,05 a 15% de compuesto de cromo que puede convertirse en trióxido de cromo bajo las condiciones de la fase c), en un alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, no permitiéndose que el disolvente respectivo contenga más de 20% en peso de agua. El xerogel se suspende en la solución del compuesto de cromo correspondiente y los componentes líquidos de la mezcla de reacción se evaporan con mezcladura intensa, continua y muy homogénea. El contenido de la mezcla residual del xerogel cargado con el componente de cromo no debe ser mayor que 20, preferiblemente no mayor que 10, % en peso, basado en el xerogel, de componentes volátiles, incluyéndose el contenido de disolventes orgánicos en dicho contenido de humedad residual.

- 20 Componentes de cromo adecuados además del trióxido de cromo y un hidróxido de cromo son sales solubles de cromo trivalente con un ácido orgánico o inorgánico, tales como acetatos, oxalatos, sulfatos y nitratos. Sales usadas de forma particularmente preferible son aquellas que se convierten completamente en cromo(VI) durante la activación, tales como nonahidrato de nitrato de cromo(III).

- 25 El catalizador obtenido en la fase b) tiene un contenido de cromo, en general, de 0,05 a 5, preferiblemente de 0,1 a 1,5, de forma particularmente preferible de 0,2 a 1, % en peso, basado en la masa total del catalizador.

Fase c)

- 30 La activación del catalizador puede llevarse a cabo de manera convencional y las condiciones deben elegirse de modo que el cromo en el catalizador preparado esté presente substancialmente en estado hexavalente (Cr(VI)).

- 35 La activación se efectúa preferiblemente en una corriente gaseosa que contiene oxígeno anhidro en una concentración de más de 10% en volumen, por ejemplo en aire, a de 400 a 1100°C, preferiblemente de 500 a 800°C, de forma particularmente preferible de 600 a 700°C.

*Impurificación con fluoruro*

- 40 La impurificación con fluoruro puede llevarse a cabo en la fase a), en la fase b) o en la fase c). En una modalidad preferida, la impurificación se lleva a cabo en la fase b), aplicándose un agente de fluoración junto con el componente de cromo deseado, por ejemplo mediante coimpregnación del soporte con una solución del agente de fluoración y del compuesto de cromo deseado.

- 45 En una modalidad preferida adicional del catalizador para la preparación de poliolefinas adecuadas, la impurificación con flúor se lleva a cabo después de la aplicación del cromo durante la activación en la fase c) del nuevo procedimiento. La impurificación con fluoruro se lleva a cabo de forma particularmente preferible junto con la activación a de 400 a 900°C en aire. Un aparato adecuado para este propósito es, por ejemplo, un activador de lecho fluidizado.

- 50 Agentes de fluoración adecuados para impurificar catalizadores de cromo soportados son todos agentes de fluoración convencionales, tales como ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, BrF<sub>5</sub>, hexafluorosilicato amónico (NH<sub>4</sub>SiF<sub>6</sub>), tetrafluoroborato amónico (NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>), hexafluoroaluminato amónico (NH<sub>4</sub>AlF<sub>6</sub>), NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, hexafluoroplatinato amónico (NH<sub>4</sub>PtF<sub>6</sub>), hexafluorotitanato amónico (NH<sub>4</sub>TiF<sub>6</sub>), hexafluorozirconato amónico (NH<sub>4</sub>ZrF<sub>6</sub>) y similares. Agentes de fluoración seleccionados del grupo que consiste en (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub>, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>6</sub> son particularmente adecuados. El (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> se usa de forma particularmente preferible. Los catalizadores de cromo soportados impurificados con hexafluorosilicato amónico se prefieren particularmente.

- 60 El agente de fluoración se usa en general en una cantidad de 0,5 a 10, preferiblemente de 0,5 a 8, de forma particularmente preferible de 1 a 5, de forma muy particularmente preferible de 1 a 3, % en peso, basado en la masa total del catalizador usado. Dependiendo de la cantidad de fluoruro en el catalizador, las propiedades de los polímeros preparados también pueden variarse.

- 65 La preparación de poliolefinas que pueden usarse de acuerdo con la invención por medio de catalizadores de cromo modificados con flúor se lleva a cabo mediante procedimientos de polimerización convencionales de la técnica anterior, por ejemplo mediante polimerización en suspensión o mediante polimerización en fase seca, polimerización en fase gaseosa agitada, polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa o polimerización en solución. Estos procedimientos pueden llevarse a cabo tanto en plantas de una sola línea como en plantas de cascada de reactores.

## ES 2 281 566 T3

Las poliolefinas usadas de acuerdo con la invención son homo- o co-polímeros de alquenos, en particular alquenos  $C_2-C_{10}$ , por ejemplo eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. Poliolefinas particularmente adecuadas para la producción de los tubos de plástico son homo- y co-polímeros de etileno, siendo comonómeros adecuados alquenos  $C_2-C_{10}$ . Los copolímeros de etileno con 1-alqueno de 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno, dan poliolefinas particularmente ventajosas. Poliolefinas particularmente preferidas son copolímeros de etileno con 1-buteno o 1-hexeno.

La poliolefina y en particular los homo- y co-polímeros de etileno tienen preferiblemente una densidad de 0,943 a 0,955, preferiblemente de 0,945 a 0,959, en particular de 0,946 a 0,952,  $g/cm^2$ , un caudal del fundido HLMI (190°C/21,6 kg) de 4 a 12, preferiblemente de 5 a 11, en particular de 7 a 10, g/10 min y una distribución de masas molares  $M_w/M_n$  de 8 a 18, preferiblemente de 9 a 17, en particular de 11 a 16.

Los nuevos tubos de plástico también pueden contener aditivos adicionales además de la poliolefina. Tales aditivos son, por ejemplo, termoestabilizantes, antioxidantes, absorbentes UV, fotoestabilizantes, desactivadores de metales, compuestos destructores de peróxido, coestabilizantes básicos en cantidades de 0 a 10, preferiblemente de 0 a 5, % en peso, y también cargas, agentes de refuerzo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos, agentes de soplado o combinaciones de estos en cantidades totales de 0 a 50% en peso, basado en la poliolefina.

El nuevo tubo de plástico se produce a partir de la poliolefina plastificando en primer lugar la poliolefina en una extrusora a de 200 a 250°C y a continuación forzándola a través de una boquilla anular y enfriándola. Para el procesamiento para dar tubos, pueden usarse tanto extrusoras de un solo tornillo convencionales que tienen una zona de alimentación lisa como extrusoras de alto rendimiento que tienen cilindros finamente ranurados y una alimentación transportadora. Los tornillos se diseñan típicamente como tornillos de descompresión que tienen una longitud de 25 a 30 veces su diámetro. Los tornillos de descompresión tienen una zona de descarga en la que las diferencias de temperatura de la masa fundida se compensan y en la que deben eliminarse las tensiones de relajación formadas por cizallamiento.

La masa fundida que llega de la extrusora se distribuye en primer lugar sobre una sección transversal anular a través de orificios dispuestos cónicamente y a continuación se alimenta a través de un distribuidor helicoidal o un tornillo a la combinación macho/boquilla. Si se requiere pueden instalarse anillos reductores en la boquilla u otros elementos de construcción antes de la salida de la boquilla para igualar el flujo de la masa fundida.

Hasta diámetros de tubo grandes, la dosificación y el enfriamiento se llevan a cabo convenientemente dosificando bajo presión reducida. La conformación real se lleva a cabo usando moldes para tubos cortados que se producen a partir de metal no ferroso para la retirada del calor. Una película de agua alimentada en el flujo entrante asegura un enfriamiento rápido de la superficie del tubo por debajo del punto de fusión de los cristalitos y adicionalmente sirve como una película lubricante para reducir las fuerzas de fricción. La longitud total L de la zona de enfriamiento se basa en la suposición de que una masa fundida que tiene una temperatura de 220°C ha de enfriarse con la ayuda de agua a de 15 a 20°C hasta que la temperatura de la superficie interna del tubo no es mayor que 85°C.

Pueden así producirse tubos de plástico que tienen un diámetro de 5 a 150 mm y un grosor de la pared de 0,5 a 15 mm.

Las poliolefinas preparadas usando catalizadores de cromo modificados con flúor tienen un perfil de propiedades equilibrado. Las poliolefinas, en particular homo- y co-polímeros de etileno, preparadas con el uso de catalizadores de cromo impurificados con flúor, son excelentemente procesables a pesar de un bajo caudal. Análogamente, los copolímeros de etileno preparados tienen una distribución de pesos moleculares más estrecha que los copolímeros de etileno preparados usando catalizadores no impurificados, no afectando sorprendentemente dicha distribución de pesos moleculares a las propiedades de procesamiento del material.

Los nuevos tubos de plástico son muy adecuados para transportar gases y líquidos.

En algunas aplicaciones que implican tubos, tales como tuberías para distribución de agua caliente o calefacción de subsuelo, se producen durante el uso temperaturas de 70 a 90°C. Para soportar estas altas temperaturas, los nuevos tubos de plástico se reticulan, en particular se reticulan por radiación, durante o después de la extrusión.

La reticulación de las poliolefinas, en particular homo- y co-polímeros de etileno, se lleva a cabo durante o después de la extrusión del tubo. En los procedimientos de reticulación, las cadenas de polímero se conectan entre sí mediante enlaces químicos (reticulación). Esto mejora la resistencia a la rotura por termofluencia, la resistencia al agrietamiento por tensión y la resistencia a la distorsión térmica y la resistencia a la abrasión de los tubos.

Un criterio de calidad importante para tubos reticulados es el grado de reticulación. Sirve como una medida para la proporción de cadenas poliolefínicas reticuladas en la poliolefina reticulada. DIN 16892 da valores mínimos para los diversos procedimientos de reticulación. Estos valores mínimos son necesarios para asegurar que los tubos que contienen poliolefinas reticuladas, en particular homo- y co-polímeros de etileno reticulados, tengan las propiedades requeridas. Cuanto menor es la distancia entre dos puntos de reticulación, es decir menores son las mallas de la red, mayor es la densidad de reticulación.

## ES 2 281 566 T3

La reticulación puede llevarse a cabo, por ejemplo, con peróxidos completamente o parcialmente en estado fundido, o con silanos o radiación. Procedimientos de reticulación con peróxidos convencionales son, por ejemplo, el procedimiento de Engel, efectuándose la reticulación durante el procedimiento de conformación, o el procedimiento de extrusión, efectuándose generalmente la propia reticulación en un procedimiento aguas abajo, por ejemplo, reticulándose los tubos extruidos en una cámara de calor o en un baño salino calentado o por medio de irradiación IR. Procedimientos de reticulación convencionales con silanos son el llamado procedimiento en una fase, por ejemplo, el procedimiento Monosil® de Nextron, en el que el injerto del silano y la extrusión del tubo tienen lugar en una sola etapa del procedimiento, y el llamado procedimiento en dos fases, también denominado el procedimiento Sioplas de acuerdo con Dow Corning, en el que el silano se injerta en el polímero en la primera etapa y la extrusión real del tubo se lleva a cabo a continuación en una segunda etapa separada. En ambos procedimientos, la reticulación real se efectúa a continuación en un procedimiento aguas abajo en presencia de agua mediante la reacción de los silanos para dar puentes de Si-O-Si.

La reticulación por radiación es un método de reticulación física. No se requieren aditivos químicos. La radiación de alta energía (radiación electrónica ( $\beta$ )) segmenta los enlaces carbono-hidrógeno y se forman sitios de radicales libres en la cadena de polímero. La recombinación de sitios de radicales libres de diferentes cadenas conduce a la ligazón de cadenas deseada. En la reticulación por radiación, la extrusión y la reticulación tienen lugar en dos etapas separadas especialmente en momentos diferentes. Por esta razón, la extrusión puede llevarse a cabo en aparatos de extrusión convencionales. Para la reticulación, el tubo de plástico pasa a alta velocidad varias veces a través de la ventana de irradiación del acelerador electrónico. Para alcanzar el grado de reticulación requerido de > 60%, como norma, se requiere una dosis de radiación de 130-150 kGy (Gray: 1 kGy = 1 kJ/kg = 0,1 Mrad (antigua unidad)). Para construir tubos de instalación (diámetro: de 10 a 35 mm, grosor de la pared: de 1,2 a 3 mm), voltajes de aceleración convencionales son de 1,5 a 5 (10) MeV.

Los nuevos tubos de plástico y tubos de plástico reticulados pueden usarse para un gran número de aplicaciones, en particular para transportar gases, preferiblemente gas natural o vapor de agua, y líquidos, preferiblemente agua, y así son particularmente adecuados como tubos de calefacción.

La invención se explica con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos que no pretenden ser limitativos. En los ejemplos, se muestra en particular que pueden producirse tubos de plástico que tienen capacidad de procesamiento particularmente buena a partir de materiales que se preparan usando catalizadores de cromo modificados con flúor.

### Ejemplos y ejemplos comparativos

#### Ejemplo 1

Se usa una tobera de mezcla mostrada en la figura en DE-A 2 103 243 que tiene los siguientes datos: el diámetro de la cámara cilíndrica de mezcla formada a partir de un tubo de plástico es 14 mm y la longitud del espacio de mezcla (incluyendo la zona de mezcla aguas abajo) es 350 mm. Un orificio de flujo de entrada tangencial de 4 mm de diámetro para el ácido mineral se proporciona cerca del lado de entrada de la cámara de mezcla, lado que está cerrado en el extremo. Cuatro orificios adicionales que tienen asimismo un diámetro de 4 mm y la misma dirección de flujo de entrada se conectan para la solución de vidrio soluble, siendo la distancia entre los orificios, medida en la dirección longitudinal de la cámara de mezcla, 30 mm. De acuerdo con esto, la relación de longitud a diámetro de la zona de mezcla primaria es aproximadamente 10:1. Para la zona de mezcla secundaria aguas abajo, esta relación es 15. Una sección tubular aplanada ligeramente reniforme se coloca sobre el extremo de salida del tubo de plástico, como una boquilla de pulverización.

Este aparato de mezcla se alimenta con 325 l/h de ácido sulfúrico de una concentración de 33% en peso que tiene una temperatura de 20°C a una presión de trabajo de aproximadamente 3 bar y 1100 l/h de solución de vidrio soluble (preparada a partir de vidrio soluble industrial que contiene 27% en peso de SiO<sub>2</sub> y 8% en peso de Na<sub>2</sub>O mediante dilución con agua) que tiene una densidad de 1,20 kg/l y una temperatura igualmente de 20°C a una presión igualmente de aproximadamente 3 bar. Un hidrosol inestable que tiene un pH de 7 a 8 se forma en la cámara de mezcla revestida con el tubo de plástico mediante neutralización progresiva y permanece en la zona de mezcla aguas abajo durante aproximadamente 0,1 s más hasta la homogeneización completa antes de que se pulverice a través de la boquilla de la tobera con un chorro de líquido en forma de ventilador hacia la atmósfera. Durante el trayecto a través del aire, el chorro se divide en gotas individuales que, debido a la tensión superficial, se convierten en una forma substancialmente esférica y se solidifican durante su trayectoria en el transcurso de aproximadamente un segundo para dar esferas de hidrogel. Las esferas tienen una superficie lisa, son transparentes, contienen aproximadamente 17% en peso de SiO<sub>2</sub> y tienen la siguiente distribución de partículas

	> 8 mm	10% en peso
	6-8 mm	45% en peso
	4-6 mm	34% en peso
	< 4 mm	11% en peso

## ES 2 281 566 T3

(La distribución de partículas puede variarse según se desee usando otras boquillas de tobera). Las esferas de hidrogel se recogen al final de su trayectoria en una torre de lavado que virtualmente está completamente cargada con esferas de hidrogel y en la que las esferas inmediatamente se liberan de sal por lavado, sin envejecimiento, teniendo el agua débilmente amoniacal una temperatura de aproximadamente 50°C en un procedimiento continuo en contracorriente.

5 Las esferas, que tienen un diámetro de 2 a 6 mm, se aíslan mediante tamizado y 112 kg de estas esferas se introducen en un tampón de extracción que tiene una alimentación en la parte superior, un fondo tamizado y un rebosadero de cuello de cisne que está conectado al fondo del tambor y mantiene el nivel de líquido en el tambor suficientemente alto para que las esferas de hidrogel estén completamente cubiertas con líquido. Se alimenta a continuación etanol a 10 una velocidad de 60 l/h hasta que la densidad de la mezcla de etanol/agua que emerge en el desagüe ha disminuido hasta 0,826 g/cm<sup>3</sup>. Aproximadamente 95% del agua contenida en el hidrogel se ha extraído entonces.

15 Las esferas obtenidas se secan a continuación (12 horas a 120°C bajo una presión reducida de 20 mbar) hasta que no se produce más pérdida de peso a 180°C bajo una presión reducida de 13 mbar en el transcurso de 30 minutos.

Las esferas secadas se muelen a continuación y las partículas de xerogel, que tienen un diámetro de 40 a 300 µm, se aíslan mediante tamizado.

20 Las partículas de xerogel se tratan con una solución de una concentración de 3,56% en peso de nitrato de cromo (Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) en metanol durante 5 segundos y se liberan de metanol bajo presión reducida de modo que el producto intermedio de catalizador obtenido tenga un contenido de cromo de 1% en peso, basado en la masa total, de Cr.

25 La activación se efectuó a 650°C con la adición de 2% en peso, basado en el catalizador, de hexafluorosilicato amónico en un activador de lecho fluidizado por medio de aire. Para la activación, el producto intermedio de catalizador se calienta hasta 350°C en el transcurso de 1 hora, se mantiene a esta temperatura durante 1 hora y a continuación se calienta hasta la temperatura de activación deseada, se mantiene a esta temperatura durante 2 horas y a continuación se enfría, efectuándose el enfriamiento a 350°C bajo N<sub>2</sub>.

### Ejemplo 2

30 (Ejemplo comparativo)

35 El catalizador se preparó de acuerdo con DE-A-2540279 y se activó a 600°C en un activador de lecho fluidizado con aire. Para la activación, el producto intermedio de catalizador se calentó hasta 350°C en el transcurso de 1 hora, se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, a continuación se calentó hasta la temperatura de activación deseada, se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y a continuación se enfrió, efectuándose el enfriamiento a 350°C bajo N<sub>2</sub>.

### Polimerización

40 Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de circuito de Phillips de 30 m<sup>2</sup> en isobutano a 39 bar. Los datos de polimerización se muestran en la Tabla 1. En cada caso, se obtuvo un copolímero de etileno/hexeno que tenía una densidad de 0,947 g/cm<sup>3</sup>.

45 El polímero se granuló a continuación en una extrusora con Irganox 1076 (0,08 g/10 g de polímero), Naugard XL (0,18 g/100 g de polímero), Ethanox 330 (0,4 g/100 g de polímero) y acetato de vinilo (0,45 g/100 g de polímero). Estos gránulos se procesaron en una extrusora (ZSK 60/250) a 210°C para dar tubos que tenían un diámetro interno de 12 cm y un diámetro externo de 16 cm. Las propiedades de los polímeros y los tubos se muestran en la tabla 2.

50 A partir de los ejemplos, está claro que el polímero preparado usando el catalizador modificado con cromo es el más adecuado para el procesamiento para tubos. A pesar de una alta masa molar y una distribución de masas molares relativamente estrecha, es fácilmente procesable. Se ha encontrado que el polímero del ejemplo 1 tiene en particular tiempos de pandeo cortos a temperaturas altas. En contraste, el polímero comparativo tiene tiempos de pandeo mucho más largos. Es notable que, a pesar de las velocidades muy altas de la línea, el copolímero de etileno del ejemplo 1 55 tenga una superficie muy lisa y brillante.

Los parámetros del producto mostrados en las tablas se determinaron mediante los siguientes métodos de medida:

60 Densidad: de acuerdo con ISO 1183

HLMI: Índice de flujo del fundido (190°C/21,6) de acuerdo con ISO 1133

65 Valor de Eta: Usando un viscosímetro de Ubbelohde automático (Lauda PVS 1) con decalina como disolvente a 130°C (ISO 1628 a 130°C, 0,001 g/ml de decalina)

La densidad aparente (BD) [g/l] se determinó de acuerdo con DIN 53468.

## ES 2 281 566 T3

La distribución de masas molares y los valores medios  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_w/M_n$  derivados de las mismas se determinaron por medio de cromatografía de penetración en gel (GPC) a alta temperatura basada en DIN 55672 bajo las siguientes condiciones: disolvente: 1,2,4-triclorobenceno, caudal: 1 ml/min, temperatura: 140°C, calibración con patrones de PE.

5 La medida de Rheotens se llevó a cabo usando un viscosímetro capilar de alta presión tipo pistón (longitud del capilar = 240 mm, diámetro interno = 15 mm), boquilla de medida (longitud = 12,1 mm, diámetro = 1,33 mm) (rueda hecha de lámina de aluminio) (grosor del material = 2,1 mm, diámetro externo de la rueda = 125,2 mm, anchura de la superficie de arrollamiento = 20,1 mm, espaciamiento de las ranuras de la guía = 50 mm, grosor de la ranura de la guía = 1 mm)). La caracterización de masas fundidas de polímero con la ayuda de prueba de Rheotens da una información importante con respecto a la capacidad de procesamiento de diferentes productos de polímero.

10 Para este propósito, se produce un hilo de polímero por medio de un viscosímetro capilar a velocidad de cizallamiento constante ( $v_0$ ) y se extruye a través de una boquilla ( $L/R = 18$ ). El hilo se arrolla sobre la rueda de Rheotens con una distancia constante (boquilla a rueda = 90 mm) y se libera a una velocidad inicial predeterminada ( $v = 10$  mm/s) y aceleración constante ( $a = 10$  mm/s<sup>2</sup>). Se determina la fuerza resultante  $F$  hasta que el hilo se desgarra.

20 (Los dos parámetros esenciales para determinar la capacidad de procesamiento son el arrollamiento máximo  $v_{max}/v_0$  y la resistencia de la masa fundida, es decir, la fuerza  $F$  cuando el hilo se desgarra). Por medio de evaluación automática usando una cruz filar, los parámetros medidos a partir de diez medidas individuales se almacenan en una tabla y se evalúan usando un ordenador.

25 El tiempo de pandeo se determinó en el mismo aparato en el que se medía el HLMI, ejerciendo una fuerza de 10 p sobre el hilo de polímero emergente y midiendo el tiempo que requiere el hilo para cubrir una distancia de 20 cm a 210°C.

TABLA 1

*Datos de polimerización*

Ej.	Temperatura del reactor en °C	Concentración de eteno en % en volumen	Concentración de hexeno en % en volumen	Productividad en g de polímero/g de catalizador	Rendimiento en kg de polímero/h	Densidad aparente en g/l
1	103	12	0,3	6250	6000	500
2	103,2	10	0,3	4800	5000	495

TABLA 2

*Polímero y propiedades de procesamiento*

Ej.	HLMI en g/10 mn	$M_w$ en g/mol	$M_w/M_n$	Superficie interna	Tiempo de pandeo en s	Resistencia de la masa fundida en mN	Velocidad de procesamiento en m/min	Capacidad de producción en kg/h
1	8,8	360900	14	lisa, brillante	95	0,5	25,9	145
2	6,4	375500	20	rugosa, mate	260	0,26	19,6	110

\* Velocidad de liberación de 0,26 m/s

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un tubo de plástico que comprende una poliolefina que se prepara en una planta de una sola línea por medio de un catalizador de cromo que se asienta sobre un soporte xerogel de sílice finamente dividida que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 20 a 2000  $\mu\text{m}$ , activándose dicho catalizador de cromo con aire y modificándose con un agente de fluoración inorgánico.
- 10 2. Un tubo de plástico de acuerdo con la reivindicación 1, siendo la poliolefina contenida un homopolímero o copolímero de etileno.
3. Un tubo de plástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, siendo la poliolefina contenida un copolímero de etileno con un 1-alqueno de 3 a 10 átomos de carbono.
- 15 4. Un tubo de plástico de acuerdo la reivindicación 3, siendo la poliolefina contenida un copolímero de etileno con un 1-buteno o 1-hexeno.
5. Un tubo de plástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, teniendo la poliolefina contenida una densidad de 0,943 a 0,955  $\text{g/cm}^3$ , un caudal del fundido HLMI (190°C/21,6 kg) de 4 a 12 g/10 minutos y una distribución de masas molares  $M_w/M_n$  de 8 a 18.
- 20 6. Un tubo de plástico reticulado obtenible reticulando el tubo de plástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 25 7. Un tubo de plástico reticulado de acuerdo con la reivindicación 6, obtenible mediante reticulación por radiación del tubo de plástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
8. El uso de un tubo de plástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, para transportar gases y líquidos.
- 30 9. El uso de un tubo de plástico reticulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, para transportar gases y líquidos.
- 35 10. El uso de un tubo de plástico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, como un tubo de calefacción.

40

45

50

55

60

65