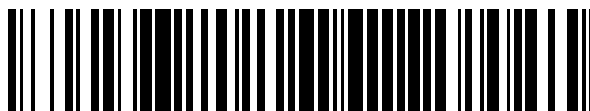


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 777**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2003** **E 03722534 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015** **EP 1499675**

54 Título: **Resinas para tubería de polietileno**

30 Prioridad:

30.04.2002 EP 02076729

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.03.2015

73 Titular/es:

**INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)
SCHELDELAAN 482
2040 ANTWERPEN, BE**

72 Inventor/es:

**GOLDBERG, ANNE y
SIBERDT, FABIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 532 777 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

Resinas para tubería de polietileno.

5 La presente invención se refiere a resinas de polietileno, más particularmente aquellas adecuadas para uso como resinas para tuberías, y a un proceso para la producción de tales resinas. La presente invención también se refiere al uso de compuestos de polietileno que comprenden tales resinas para la fabricación de tuberías y accesorios, y al uso mismo de tales tuberías y accesorios.

Las poliolefinas tales como polietilenos que tienen alto peso molecular generalmente tienen mejores propiedades mecánicas con respecto a sus contrapartes de peso molecular inferior. Sin embargo, las poliolefinas de alto peso molecular pueden ser difíciles de procesar y pueden ser costosas de producir.

10 Para muchas aplicaciones de HDPE, es importante un polietileno de mayor dureza, más fuerte y resistente a las grietas por estrés ambiental (ESCR). Estas propiedades mejoradas pueden ser más fácilmente alcanzadas con polietileno de alto peso molecular. Sin embargo, a medida que aumenta el peso molecular del polímero, disminuye la capacidad de procesamiento de la resina. Al proporcionar un polímero con una distribución de peso molecular amplia o bimodal (MWD), se retienen las propiedades deseadas que son características de la resina de alto peso
15 molecular, mientras que la capacidad de procesamiento, particularmente la capacidad de extrusión, se mejora.

Existen diferentes métodos para la producción de resinas de amplia distribución de peso molecular o bimodales: mezcla fundida, reactor en configuración en serie, o un solo reactor con catalizadores de sitio dual. La mezcla fundida tiene la desventaja provocadas por el requisito de una homogeneización completa y el alto coste. También se conoce el uso de un catalizador de sitio dual para la producción de una resina bimodal en un solo reactor.

20 Los catalizadores de metaloceno son conocidos en la producción de poliolefinas. Por ejemplo, el documento EP-A-0619325 describe un proceso para la preparación de poliolefinas tales como polietilenos que tienen una distribución de peso molecular multimodal o por lo menos bimodal. En este proceso, se emplea un sistema catalizador que incluye por lo menos dos metalocenos. Los metalocenos utilizados son, por ejemplo, un dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio y un dicloruro de etilen-bis(indenil)zirconio. Mediante el uso de los dos catalizadores
25 diferentes de metaloceno en el mismo reactor, se obtiene una distribución de peso molecular que es al menos bimodal.

El documento EP-A-0881237 describe la producción de poliolefinas bimodales con catalizadores de metaloceno en dos zonas de reacción. El componente catalizador de metaloceno comprende un compuesto bis-tetrahidro indenilo de la fórmula general $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^n\text{MQ}_2$ en el que cada Ind es el mismo o diferente y es indenilo o indenilo sustituido, Rⁿ es un puente que comprende un radical alquileo C₁-C₄, un dialquil germanio o silicio o siloxano, o un radical alquil fosfina o amina, cuyo puente está sustituido o no sustituido, M es un metal del Grupo IV o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o halógeno. Esa memoria descriptiva divulga que la densidad de las resinas de poliolefina multimodal caen particularmente en el intervalo de 0,9 a 0,97 g/ml, preferiblemente de 0,92 a 0,97 g/ml y que el HLMI de las resinas de poliolefina está comprendido particularmente en el intervalo de 0,1 a 45.000 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 45.000 g/10 min. Por lo tanto, esa memoria descriptiva
30 divulga la producción de resinas de poliolefina que tienen una amplia variedad de propiedades.

El documento EP-A-0989141 divulga un proceso para la preparación de polietilenos que tienen una distribución multimodal del peso molecular. El catalizador puede emplear un catalizador de metaloceno que comprende un compuesto bis-tetrahidro indenilo como se describe en el documento EP-A-0881237. La memoria descriptiva divulga la producción de resinas para tubería. En el Ejemplo 1 de esa memoria descriptiva, la mezcla química de resina de polietileno (en su forma extrudida, lo que significa la resina de polietileno junto con aditivos adicionales, tales como pigmentos, cargas y antioxidantes) tenía una densidad de 0,956 g/ml que a su vez significa que la resina de polietileno misma tenía una densidad significativamente menor que 0,95 g/ml. Existe la necesidad de producir una resina de polietileno que tenga propiedades mecánicas mejoradas pero conservando una buena capacidad de
40 procesamiento.

Las resinas de polietileno son conocidas para la producción de tuberías y accesorios. Las resinas para tuberías requieren una alta rigidez (resistencia a la rotura por deslizamiento), combinada con una alta resistencia contra el crecimiento lento de grietas así como de resistencia a la propagación de grietas proporcionando resistencia al impacto. Sin embargo, existe la necesidad de mejorar la resistencia a la rotura por deslizamiento de las resinas para tuberías actualmente disponibles, manteniendo la resistencia contra el crecimiento lento de fisuras y la propagación rápida de grietas al menos en un nivel constante. Esto permitiría aumentar el intervalo de presión de dichos tubos.
45

Las tuberías de polietileno son ampliamente utilizadas ya que son de peso ligero y pueden ser fácilmente ensambladas por soldadura de fusión. Las tuberías de polietileno también tienen una buena flexibilidad y resistencia al impacto, y están libres de corrosión. A menos que se refuercen las tuberías de polietileno, están sin embargo

limitadas en su resistencia hidrostática por la baja resistencia inherente del polietileno. En general se acepta que cuanto mayor sea la densidad del polietileno, mayor será la resistencia hidrostática a largo plazo. Las resinas para tuberías son conocidas en el arte donde se las denomina por los nombres "PE 80" y "PE 100". Esta clasificación se describe en la norma ISO 9080 y en la ISO 12162. Estas son resinas de polietileno que cuando se utilizan para la formación de tuberías de dimensiones específicas, sobreviven a una prueba de presión a largo plazo a diferentes temperaturas durante un período de 5.000 horas. La extrapolación de acuerdo a la norma ISO 9080 muestra que tienen un estrés extrapolado a 20°C / 50 años con un nivel de predicción inferior (nivel de confianza del 97,5% - "LPL") de al menos 8 y 10 MPa. Existe la necesidad en la técnica para las resinas para tuberías de polietileno que superen estos requisitos de prueba. Actualmente, para el polietileno de la más alta resistencia hidrostática que puede ser tolerada con base en una extrapolación de la relación de esfuerzo tangencial / tiempo de vida útil a una temperatura de 20 °C durante un período de 50 años es un LPL de 10 MPa. Esto corresponde a una resina PE 100. La densidad del polvo básico actual utilizado en la producción de un compuesto PE100 es cercana a 0,950 g/cm³ (típicamente de 0,949 a 0,951 g/cm³). Tales resinas de polietileno que contienen cantidades convencionales de pigmentos negros tienen densidades de aproximadamente 0,958 a 0,960 g/cm³. Existe actualmente en la técnica el deseo de producir una resina que cuando se transforma en la forma de una tubería, sea capaz de soportar una presión con un LPL de 12,5 MPa a una temperatura de 20 °C durante un período de 50 años. Utilizando la terminología actual en el arte, dicha resina se conoce como una resina de "grado PE125". Actualmente no se encuentran comercialmente disponibles tales resinas.

Se sabe en la técnica que los componentes clave para una buena resina PE 100 son la combinación de un polietileno de alta densidad de bajo peso molecular con poca o ninguna ramificación de cadena corta (SCB) debido a la incorporación de comonomero y una resina de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con alto peso molecular y SCB.

Por lo general, las resinas de polietileno de tal composición se producen en un proceso de reactor en cascada empleando catalizadores Ziegler-Natta. Otra variante podría ser mezclar diferentes polvos de polietileno y extrudirlos para formar una mezcla física, a diferencia de una mezcla química producida usando un reactor de cascada. Sin embargo, la mezcla física a menudo conduce a una pobre mezcla de las masas fundidas, lo que deja las partículas microscópicas grandes de alto peso molecular (denominadas como geles en la técnica) incrustadas en el producto final. La fracción en peso de la resina de LLDPE es de alrededor del 50% de la mezcla. El polietileno de alta densidad de bajo peso molecular (HDPE) confiere una alta cristalinidad, y por lo tanto una alta rigidez y resistencia a deslizamiento de la mezcla, y deprime la viscosidad en estado fundido de la mezcla. El LLDPE de alto peso molecular le confiere a la mezcla de polietileno una alta densidad de moléculas de enlazamiento como resultado de la ramificación de cadena corta, que son responsables de la resistencia mejorada al crecimiento de grietas por estrés ambiental (ESCR) observada en estas mezclas.

El documento WO 00/60001 divulga un polietileno multimodal de alta densidad para uso en tuberías, en el que la fracción de alto peso molecular tiene una densidad menor a 0,930 g/cm³ y un HLMI de menos de 0,30 g/10 min. Preferiblemente, la fracción de HMW tiene una densidad de menos de 0,923 g/cm³. También se prefiere que tenga un HLMI de menos de 0,20 g/10 min, y que la densidad total de la resina esté por debajo de 0,945 g/cm³. No hay ninguna descripción general sobre las propiedades de la fracción de bajo peso molecular. El documento WO 00/60001 divulga ejemplos específicos de resinas que comprenden cantidades iguales de una fracción de bajo peso molecular y una fracción de alto peso molecular, en donde la fracción de alto peso molecular tiene una densidad de 0,927 g/cm³ y un HLMI de 0,19 g/10 min en un ejemplo, y una densidad de 0,922 g/cm³ y un HLMI de 0,25 g/10 min en el otro ejemplo. No se da ninguna información respecto al desempeño de deslizamiento, y está claro que las resinas descritas son del tipo PE 80 y PE 100.

Nuestra propia solicitud de patente en trámite WO 02/34829 divulga un polietileno multimodal de alta densidad para uso en tuberías, en el que la fracción de alto peso molecular comprende hasta un 49% en peso de la resina, y tiene una densidad menor a 0,928 g/cm³ y un HLMI de menos de 0,60 g/10 min. En el Ejemplo 4, el HLMI de la fracción de alto peso molecular es de 0,03 g/10 min y su densidad de 0,919 g/cm³, pero comprende 43,1% en peso de la resina.

La solicitud en trámite WO 03/016396 divulga una resina bimodal que comprende un homopolímero de etileno de bajo peso molecular que tiene una distribución de peso molecular de menos de 8, y un copolímero homogéneo de etileno de alto peso molecular, teniendo la resina una temperatura de transición dúctil-frágil de menos de -20 °C. Las resinas descritas en esta solicitud tienen un equilibrio relativamente pobre entre rendimiento y capacidad de procesamiento, como lo describe la invención a continuación.

Hemos encontrado que mediante la selección de una combinación particular de propiedades es posible obtener resinas con propiedades superiores a las de la técnica anterior. Por consiguiente, la presente invención proporciona en un primer aspecto una resina de polietileno que comprende de 47 a 55% en peso de una fracción de polietileno de alto peso molecular, y de 45 a 53% en peso de una fracción de polietileno de bajo peso molecular;

la fracción de polietileno de alto peso molecular que comprende un polietileno lineal de baja densidad que tiene una

densidad de 0,913 a 0,923 g/cm³, y un HLMI de 0,02 a 0,2 g/10 min;

y la fracción de polietileno de bajo peso molecular que comprende un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de al menos 0,969 g/cm³ y un MI₂ (8/2) de 300 a 1000 g/10 min;

5 en donde MI₂ y el índice de fusión de carga alta HLM1 se miden de acuerdo con la norma ASTM D-1238 a 190 °C con cargas respectivas de 2,16 y 21,6 kg;

en donde la densidad D de la resina es de 0,948 a 0,954 g/cm³, y la relación entre la densidad D de la resina en g/cm³ y la fracción en peso de la fracción de bajo peso molecular P₁ se define por $0,055P_1 + 0,916 < D < 0,034P_1 + 0,937$, y la viscosidad dinámica $\eta_{0,01}$, medida a razón de 0,01 radianes/segundo, es mayor que 500.000 Pa.s, en donde la viscosidad dinámica se mide usando un reómetro oscilatorio.

10 La presente invención proporciona además el uso de tal resina de polietileno para la fabricación de tuberías y accesorios, y en un aspecto adicional una tubería o un accesorio que comprende la resina de polietileno de la invención.

La presente invención también proporciona un proceso para la preparación de una resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular bimodal, que comprende:

15 (i) poner en contacto monómero de etileno y un primer correactivo con un sistema catalizador en una primera zona de reacción bajo las primeras condiciones de polimerización para producir un primer polietileno; y

(ii) poner en contacto monómero de etileno y un segundo correactivo con un sistema catalizador en una segunda zona de reacción bajo unas segundas condiciones de polimerización para producir un segundo polietileno diferente del primer polietileno;

20 donde el primer y segundo polietilenos se mezclan entre sí, para formar una resina de polietileno que comprende de 47 a 55% en peso de una fracción de polietileno de alto peso molecular, y de 45 a 53% en peso de una fracción de polietileno de bajo peso molecular;

la fracción de polietileno de alto peso molecular que comprende un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,913 a 0,923 g/cm³ y un HLMI de 0,02 a 0,2 g/10 min;

25 y la fracción de polietileno de bajo peso molecular que comprende un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de al menos 0,969 g/cm³ y un MI₂ (8/2) de 300 a 1000 g/10 min.

en donde la densidad D de la resina es de 0,948 a 0,954 g/cm³, y la relación entre la densidad D de la resina en g/cm³ y la fracción en peso de la fracción de bajo peso molecular P₁ se define por $0,055P_1 + 0,916 < D < 0,034P_1 + 0,937$, y la viscosidad dinámica $\eta_{0,01}$, medida a razón de 0,01 radianes/segundo, es superior a 500.000 Pa.s, y en donde uno de los correactivos es hidrógeno y el otro es un comonómero que comprende una 1-olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono.

30

Preferiblemente, el HLMI de la fracción de polietileno de alto peso molecular es 0,02 a 0,15 g/10 min.

Preferiblemente, la relación entre la densidad D de la resina en g/cm³ y la fracción en peso de la fracción de bajo peso molecular P₁ se define por $0,055P_1 + 0,919 < D < 0,034P_1 + 0,939$.

35 La resina de la presente invención comprende preferiblemente entre 48 y 53% en peso de la segunda fracción de polietileno de bajo peso molecular.

Preferiblemente, para la fracción de baja densidad, el HLMI es de 0,02 a 0,15 g/10 min, más preferiblemente de 0,02 a 0,1 g/10 min.

Para la fracción de baja densidad, la densidad es preferiblemente de 0,915 a 0,922 g/cm³.

40 Para la fracción de alta densidad, la densidad es preferiblemente de 0,970 a 0,990 g/cm³, más preferiblemente de 0,971 a 0,980 g/cm³.

Preferiblemente, para la resina de polietileno, el HLMI es de 3 a 50 g/10 min, más preferiblemente de 5 a 25 g/10 min.

En esta memoria descriptiva, el índice de fusión MI_2 y el índice de fusión de carga alta HLMI se miden de acuerdo con la norma ASTM D-1238 a 190 °C con cargas respectivas de 2,16 y 21,6 kg. Para MI_2 , esta norma requiere un molde de 8/2, aunque para mediciones de conveniencia también se han realizado utilizando un molde de 8/1, que produce valores ligeramente superiores a 0,05 que aquellas con el molde de 8/2.

5 En esta memoria descriptiva, la densidad se mide de acuerdo con la norma ISO 1183.

Para la fracción de polietileno de alta densidad, el índice de polidispersidad D (representado por la relación M_w/M_n de acuerdo a lo determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC)) es preferiblemente de 2 a 6. Para la fracción de polietileno lineal de baja densidad de alto peso molecular el valor del índice de polidispersidad D es preferiblemente de 2 a 6.

10 Preferiblemente, la resina total de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w / M_n de 8 a 40.

Preferiblemente, la fracción de baja densidad es un copolímero de etileno y otra alfa-olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono. Más preferiblemente, la fracción de baja densidad es un copolímero de etileno y buteno, metilpenteno, hexeno y/o octeno.

Preferiblemente, la fracción de alta densidad es un homopolímero de etileno.

15 Los presentes inventores han encontrado que tales mezclas de polietileno, que tienen una composición, peso molecular y densidad tan específicos, pueden proporcionar excelentes propiedades mecánicas cuando la resina se utiliza como una resina para tuberías, mientras se mantiene o mejora el comportamiento de procesamiento en comparación con las resinas conocidas para tuberías. Típicamente, las resinas para tuberías producidas de conformidad con la invención presentan una resistencia superior al crecimiento lento de grietas y de resistencia al impacto a baja temperatura manteniendo al mismo tiempo una mejor resistencia al deslizamiento que las resinas del tipo PE 100 que actualmente pueden ser obtenidas. Las resinas de acuerdo con la invención son por lo tanto muy adecuadas para la fabricación de tuberías, en particular tuberías de alta presión y para la fabricación de accesorios. Cuando se utilizan para la fabricación de tuberías, las resinas se mezclan a menudo con más aditivos habituales, tales como antioxidantes, antiácidos y colorantes.

20 25 En general, las resinas para tuberías producidas de acuerdo con la invención exhiben un tiempo predeterminado hasta que fallan bajo el ensayo FNCT especificado en la norma ISO DIS 16770 realizado a 80 °C bajo una presión de 5 MPa en especímenes de 10 x 10 mm tomados de placas comprimidas que comprenden muescas 1600 μ m de profundidad de al menos 500 horas, indicando una buena resistencia al crecimiento lento de grietas.

30 También se cree que las resinas de la invención muestran buena resistencia al deslizamiento. Resistencia al deslizamiento se mide típicamente de acuerdo con la norma ISO 1167 en tuberías SDR11 de 32 mm de diámetro para determinar el tiempo de vida útil antes de que fallen a una temperatura de 20 °C y una presión de 13 MPa, 13,7 o 13,9 MPa. Se prevé que las resinas de la invención tengan una resistencia al deslizamiento de al menos 500 horas y típicamente por encima de 1.000 horas a una temperatura de 20 °C y una presión de 13 MPa, y una resistencia al deslizamiento de al menos 500 horas a 20 °C y 13,7 MPa, y en algunos casos una resistencia al deslizamiento de al menos 100 horas a 20 °C y 13,9 MPa. Las resistencias al deslizamiento a tales niveles significa que a las resinas de la invención se les podría asignar un índice mínimo de resistencia requerida (MRS) de acuerdo con la norma ISO/TR 9080 que es mayor que el índice de MRS de 10 (para resinas PE100), tales como un índice de MRS de 11,2 o incluso un índice de MRS de 12,5, que equivale a una resina "PE125". Este índice se determina de acuerdo con un método estadístico y la fuerza mínima requerida MRS se define como un límite de predicción menor clasificado (LPL) en un intervalo de confianza del 97,5%.

40 Una indicación del comportamiento esperado en los ensayos de deslizamiento anteriores puede obtenerse mediante la realización de ensayos de deslizamiento en muestras en forma de "huesos de perro" formados a partir de moldeado por compresión de placas rectangulares que tiene un espesor nominal de unos 2 mm, con presiones de 11,2 MPa o 11,4 MPa. Las resinas de la presente invención tienen preferentemente un tiempo hasta el fallo en esta prueba de más de 500 horas para una presión de 11,2 MPa, y mayor a 250 horas para 11,4 MPa.

45 Las resinas de acuerdo con la invención se pueden preparar usando un catalizador de metaloceno, más preferiblemente un catalizador de metaloceno bis-tetrahidroindenilo (THI). Se caracterizan por un comportamiento de cizalla mayor que el de las resinas bimodales PE 100. Esto significa menos pandeamiento de las resinas de polietileno cuando se extruyen a velocidades de cizallamiento bajas cuando se forman las tuberías, y una buena capacidad de moldeo por inyección para las resinas cuando se utiliza para producir accesorios para tuberías moldeados por inyección.

50 Las resinas de polietileno de la invención se pueden preparar por polimerización de etileno para producir dos

fracciones de polietileno que tienen diferentes pesos moleculares para producir fracciones de polietileno de alta densidad y de baja densidad. La mezcla resultante tiene una distribución bimodal de peso molecular. Las fracciones de polietileno de alta densidad y de baja densidad pueden elaborarse alternativamente en un reactor único usando un catalizador de múltiples sitios, en cuyo caso las propiedades de cada fracción se pueden calcular teóricamente.

- 5 Las resinas de polietileno de la invención producidas con el catalizador de metalloceno preferido, y lo más preferiblemente con el catalizador de THI, tienen generalmente una menor viscosidad capilar μ_2 que las resinas PE100 comerciales. Preferiblemente μ_2 es menor a 21.000 dPa.s, en contraste con las resinas conocidas para tuberías producidas utilizando catalizadores de Ziegler-Natta, que normalmente tienen un μ_2 mayor de 21.000 dPa.s. μ_2 es el valor de la viscosidad capilar que se mide mediante la extrusión del polímero por medio de un dispositivo de extrusión, el cual incorpora un pistón en un cilindro, a una temperatura de 190 °C a través de un molde cilíndrico de 30 mm de longitud y 2 mm de diámetro a una velocidad constante correspondiente a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ y por medición de la fuerza transmitida por el pistón durante el descenso del mismo. El cilindro y el pistón utilizados por este método de ensayo reúnen los requisitos del dispositivo de cilindro / pistón usado para mediciones del índice de fluidez de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (1996). El valor μ_2 se calcula luego utilizando la ecuación: $\mu_2 = 23,61 \times F_p$ donde F_p representa la fuerza media ejercida por el pistón durante el periodo de medición y se expresa en decaNewtons (daN), mientras que μ_2 se expresa en dPa.s.

- Además, las resinas de polietileno producidas de acuerdo con la invención, y obtenidas con el catalizador de metalloceno preferido, y especialmente con el catalizador más preferido de THI, generalmente tienen una viscosidad dinámica $\eta_{0,01}$ a razón de 0,01 radianes/segundo que es mayor a 500.000 Pa.s. Por el contrario, las resinas para tuberías conocidas producidas usando catalizadores de Ziegler-Natta tienen un $\eta_{0,01}$ menor a 200.000 Pa.s. Además, las resinas de la invención producidas usando un catalizador de metalloceno, y en particular el catalizador de THI preferido, generalmente tienen una relación de $\eta_{0,01} / \eta_1$ mayor a 8, preferiblemente mayor a 10, donde η_1 es la viscosidad dinámica a razón de 1 radián / segundo, expresado en Pa.s. Por el contrario, las resinas conocidas para tuberías producidas usando un catalizador de Ziegler-Natta tienen una relación de $\eta_{0,01}/\eta_1$ típicamente mucho menor a 8, más típicamente alrededor de 5.

La determinación de la viscosidad dinámica se realiza utilizando un reómetro oscilatorio, de preferencia un reómetro Rheometric Scientific ARES. Este método ha sido ampliamente descrito en la literatura dedicada a la reología de polímeros (véase, por ejemplo, W.W. Graessley, Capítulo 3 en Propiedades Físicas de Polímeros, 2ª edición, ACS Professional Reference Book, Washington DC, 1993).

- 30 Las mediciones se realizan en un reómetro Rheometric Scientific ARES entre dos placas de 25 mm de diámetro; la separación entre las placas es de entre 1 y 2 mm, y se adapta completamente de acuerdo con el espesor adecuado de la muestra de polímero una vez este último ha sido insertado entre las placas y calentado hasta 190 °C. El valor de separación se registra a continuación para ser tenido en cuenta por el programa de cálculo.

- La muestra se acondiciona luego a la temperatura por un período de 5 minutos antes de iniciar la medición. La medición se realiza a 190 °C. Después del acondicionamiento de la temperatura, se inicia la medición aplicando una tensión oscilatoria $\gamma^*(\omega, t) = \gamma_M \cdot e^{i\omega t}$, con una amplitud dada γ_M y una frecuencia dada ω a la placa inferior por medio de un motor de precisión, mientras que la placa superior se mantiene fija. La amplitud γ_M de esta tensión de cizallamiento ha sido escogida en la zona lineal de viscoelasticidad del polímero y se mantiene constante a través de todo el requerimiento del experimento. La frecuencia de oscilación ω es variada a través del intervalo [10⁻² - 10⁺²] radianes/segundo. La tensión de cizallamiento oscilante se traduce dentro del material en una tensión de cizallamiento oscilante $\sigma^*(\omega, t)$, que en los componentes en fase y fuera de fase se registran como funciones de la frecuencia ω , y se utilizan para el cálculo del módulo del complejo $G^*(\omega)$, así como la viscosidad del complejo $\eta^*(\omega)$ del polímero:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega, t)}{\gamma^*(\omega, t)} = G_m(\omega) \cdot e^{i\delta(\omega)} = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega)$$

45
$$G_m(\omega) = \sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)} \quad ; \quad \tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i \cdot \eta''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i \cdot \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

$$\|\eta^*(\omega)\| = \frac{\sqrt{G''^2(\omega) + G'^2(\omega)}}{\omega}$$

De acuerdo con la regla de Cox-Merz, la función del valor absoluto de la viscosidad del complejo $\|\eta^*(\omega)\|$ es la misma que la función de viscosidad convencional, (viscosidad capilar en función de la velocidad de cizallamiento $\dot{\gamma}$), si la frecuencia se toma en rad/s. Si esta ecuación empírica es válida, el valor absoluto del módulo del complejo corresponde a la tensión de cizallamiento en mediciones de viscosidad convencionales (es decir el estado de equilibrio).

En la presente invención, las viscosidades dinámicas de la resina medidas a 0,01 y 1 rad/s respectivamente, de acuerdo con el método antes mencionado se definen como $\eta_{0,01} = \|\eta^*(0,01 \text{ rad/s})\|$ y $\eta_1 = \|\eta^*(1 \text{ rad/s})\|$.

Las resinas de polietileno de acuerdo con la invención satisfacen preferiblemente la siguiente relación:

$$\eta_{0,01}/\eta_1 \geq \{(0.293 \times M_w/M_n) + 3.594\}$$

Las resinas de polietileno de acuerdo con la invención satisfacen preferiblemente la siguiente relación:

$$\eta_{0,01}/\eta_1 \geq \{(-0.302 \times \text{HLMI}) + 9.499\}$$

Un aspecto adicional de la invención proporciona una resina de polietileno que tiene una viscosidad dinámica $\eta_{0,01}$, medida a 0,01 radianes/segundo, mayor a 500.000 Pa.s y una relación de viscosidades dinámicas medida a 0,01 y 1 radián/segundo respectivamente, $\eta_{0,01}/\eta_1$, mayor a 8, y un tiempo hasta el fallo a una presión de 11,2 MPa y una temperatura de 23 °C en un ensayo de deslizamiento definido anteriormente de más de 500 horas.

En todos los aspectos de la invención, también se prefiere generalmente que la relación de viscosidades dinámicas medidas respectivamente a 0,01 y 1 radián/segundo, $\eta_{0,01}/\eta_1$, es mayor a 10.

El uso de catalizadores de metaloceno, por ejemplo el catalizador de metaloceno bis-tetrahidro indenilo permite la producción de fracciones tanto de alta como de baja densidad que tienen distribuciones estrechas de peso molecular.

Las resinas de polietileno de la invención pueden superar a las mejores resinas de polietileno grado PE 100 bimodal disponibles actualmente en lo que respecta a las propiedades relacionadas con la fabricación y el uso de tuberías de polietileno. En particular, se cree que las resinas de la invención tienen mejor resistencia al impacto, mejor resistencia al agrietamiento lento y una mejor resistencia al deslizamiento que las resinas grado PE 100 actualmente disponibles. En particular, las resinas de la invención que se preparan con los catalizadores de metaloceno preferidos, especialmente los catalizadores de THI, también muestran un excelente comportamiento reológico, es decir, tienen un viscosidad similar o menor a velocidades de cizallamiento más altas (típicamente alrededor de 100 s^{-1}) y una viscosidad mucho mayor a bajas velocidades de cizallamiento ($0,1 \text{ s}^{-1}$ o por debajo). Estas resinas han reducido el pandeamiento después de la extrusión de la resina de tubería en una tubería junto con una mejora de la capacidad de moldeamiento por inyección.

En el ámbito de la relación entre las fracciones en peso y la densidad de las fracciones de baja y alta densidad, como regla general, cualquier disminución de la densidad del LLDPE debe ser compensada por un aumento de la densidad del HDPE. Puesto que la densidad de la fracción de HDPE generalmente aumenta con el aumento de MI_2 , resultará un MI_2 mayor. Para ciertas mezclas, dos o más fracciones en peso de LLDPE pueden satisfacer los dos criterios esenciales de HLMI y densidad.

Las resinas de polietileno de acuerdo con la invención se pueden preparar por diferentes métodos, tales como mezcla en estado fundido, reactor en configuración en serie o un solo reactor con catalizadores de sitio dual.

Preferiblemente, las fracciones de alta densidad y de baja densidad de la resina de polietileno de acuerdo con la invención son producidas en al menos dos reactores separados, lo más preferiblemente dos de tales reactores en serie. En tal caso, se prepara preferiblemente primero la fracción de alta densidad, de modo que se prepara la fracción de baja densidad en presencia de la fracción de alta densidad.

La mezcla resultante tiene una distribución bimodal de peso molecular. El catalizador empleado en el proceso de polimerización puede ser cualquier catalizador(es) adecuado(s) para preparar las fracciones de baja y alta densidad. Preferiblemente, el mismo catalizador produce tanto las fracciones tanto de alto como de bajo peso molecular. Por

ejemplo, el catalizador puede ser un catalizador de cromo, un catalizador de Ziegler-Natta, o más preferiblemente un catalizador de metalloceno.

Los metallocenos típicamente puede ser representados por la fórmula general: $(C_5R_n)_yZ_x(C_5R_m)ML_{(4-y-1)}$

donde $(C_5R_n)_y$ y (C_5R_m) son ligandos de ciclopentadienilo,

5 R es hidrógeno, alquilo, arilo, alquenilo, etc.

M es un metal del Grupo IVA

Z es un grupo puente,

L es un ligando aniónico, y

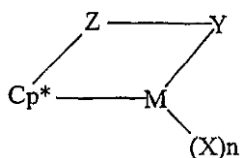
y es 0, 1 o 2, n y m son de 1 a 5, x es 0 o 1.

10 Los complejos más preferidos son aquellos en los que y es 1 y L es haluro o alquilo. Ejemplos típicos de tales complejos son dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio y dimetil bis(ciclopentadienil)zirconio. En tales complejos de metalloceno los ligandos de ciclopentadienilo pueden ser adecuadamente sustituidos por grupos alquilo tales como metilo, n-butilo o vinilo. Alternativamente, los grupos R pueden estar unidos entre sí para formar un sustituyente de anillo, por ejemplo indenilo o fluorenilo. La ligandos de ciclopentadienilo pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos

15 típicos de tales complejos son dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio o dicloruro de bis(metilciclopentadienil)zirconio.

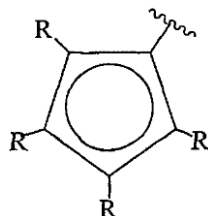
Ejemplos de tales complejos pueden encontrarse en los documentos EP 129368 y EP 206794 cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia.

20 Otro tipo de complejo de metalloceno es el de los complejos de geometría forzada en los que el metal está en el estado de oxidación más alto. Tales complejos se describen en los documentos EP 416 815 y WO 91/04257 que se incorporan aquí por referencia. Los complejos tienen la fórmula general:



en la que:

25 Cp* es un solo grupo η^5 -ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido en η^5 opcionalmente unido covalentemente a M a través de -Z-Y- y que corresponde a la fórmula:



en la que cada R es independientemente hidrógeno o una fracción seleccionada entre halógeno, grupos alquilo, arilo, haloalquilo, alcoxi, ariloxi, sililo, y combinaciones de los mismos de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, o dos o más grupos R juntos forman un sistema de anillo condensado;

30 M es zirconio, titanio o hafnio enlazado en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido y está en un estado de valencia de +3 o +4;

cada X es independientemente hidruro o una fracción seleccionada entre halo, alquilo, arilo, sililo, germilo, ariloxi, alcoxi, amida, siloxi, y combinaciones de los mismos (por ejemplo, haloalquilo, haloarilo, halosililo, alcarilo, aralquilo,

sililalquilo, ariloxiarilo, y alquiloalquilo, amidoalquilo, amidoarilo) que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno;

n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M;

5 Z es una fracción divalente que comprende oxígeno, boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos; y

Y es un grupo de enlace unido covalentemente al metal que comprende nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, u opcionalmente

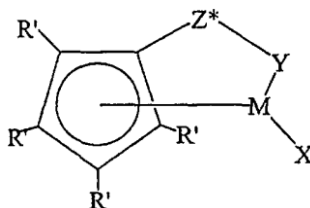
Z e Y juntos forman un sistema de anillo condensado.

10 Los complejos más preferidos son aquellos en los que Y es un grupo que contiene fósforo o nitrógeno correspondiente a la fórmula $(-NR^1)$ o $(-PR^1)$ en la que R^1 es alquilo C_1-C_{10} o arilo C_6-C_{10} y en donde Z es SiR^2_2 , $CR^2=CR^2$, SiR^2_2 , SiR^2_2 , $CR^2=CR^2$ o GeR^2_2 en la que R^2 es hidrógeno o hidrocarbilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en los que M es titanio o zirconio.

15 Otros ejemplos de complejos de metalloceno son aquellos en donde el ligando aniónico representado en las fórmulas anteriores se reemplaza con una fracción dieno. En tales complejos el metal de transición puede estar en el estado de oxidación +2 o +4 y un ejemplo típico de este tipo de complejo es etileno bis indenil zirconio (II) 1,4-difenil butadieno. Ejemplos de tales complejos pueden encontrarse en los documentos EP 775148A y WO 95/00526 cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia.

Por ejemplo, los complejos pueden tener la fórmula general: -



20 en la que:

R' en cada aparición se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, dicho R' teniendo hasta 20 átomos distintos a hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente del mismo conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo condensado;

25 X es un grupo dieno neutro unido a η^4 que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, que forma un complejo π con M;

Y es $-O-$, $-S-$, $-NR^*$, $-PR^*$;

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal +2;

Z^* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR_2SiR^*_2$, o GeR^*_2 ; en donde:

30 R^* en cada aparición es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y sus combinaciones, teniendo dicho R^* hasta 10 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R^* de Z^* (donde R^* no es hidrógeno), o un grupo R^* de Z^* y un grupo R^* de Y forman un sistema de anillo.

35 El componente catalizador de metalloceno comprende preferiblemente un compuesto de bis-tetrahidroindenilo (THI). Preferiblemente, cada sistema catalizador comprende (a) un componente catalizador de metalloceno que comprende un compuesto bis-tetrahidroindenilo de la fórmula general $(IndH_4)_2R^*MQ_2$ en la que cada $IndH_4$ es igual o diferente y es tetrahidroindenilo o tetrahidroindenilo sustituido, R^* es un puente que comprende un radical alquileo C_1-C_4 , un radical dialquil germanio o silicio o siloxano, o una alquil fosfina o amina, cuyo puente está sustituido o no sustituido,

M es un metal del Grupo IV o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o halógeno; y (b) un cocatalizador que activa el componente catalizador.

5 Con el catalizador de bis-tetrahidroindenilo preferido, cada compuesto de bis-tetrahidroindenilo puede ser sustituido en la misma forma o de manera diferente el uno del otro en una o más posiciones en el anillo de ciclopentadienilo, el anillo de ciclohexenilo y el puente de etileno. Cada grupo sustituyente puede elegirse independientemente entre aquellos de fórmula XR_v en la que X se elige del grupo IVB, oxígeno y nitrógeno y cada R es el mismo o diferente y se elige entre hidrógeno o hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X. X es preferiblemente C. Si el anillo de ciclopentadienilo está sustituido, sus grupos sustituyentes no deben ser tan voluminosos que afecten la coordinación del monómero de olefina al metal M. Los sustituyentes en el anillo de ciclopentadienilo tienen preferiblemente R como hidrógeno o CH_3 . Más preferiblemente, al menos uno y más preferentemente ninguno de los anillos de ciclopentadienilo está sustituido.

En una realización particularmente preferida, ninguno de los indenilos está sustituido.

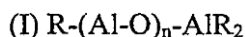
R" es preferiblemente un puente de etileno que está sustituido o no sustituido.

15 El metal M es preferiblemente zirconio, hafnio o titanio, más preferiblemente zirconio. Cada Q es el mismo o diferente y puede ser un radical hidrocarbilo o hidrocarboxilo que tiene de 1-20 átomos de carbono o un halógeno. Los hidrocarbilos adecuados incluyen arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o aril alquilo. Cada Q es preferiblemente halógeno. Dicloruro de etileno bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio es un compuesto bis tetrahidroindenilo particularmente preferido de la presente invención.

20 El componente catalizador de metalloceno utilizado en la presente invención se puede preparar por cualquier método conocido. Un método de preparación preferido se describe en J. Organomet. Chem. 288, 63-67 (1985).

El cocatalizador que activa el componente catalizador de metalloceno puede ser cualquier cocatalizador conocido para este propósito tal como un cocatalizador que contiene aluminio, un cocatalizador que contiene boro o una mezcla de ellos. El cocatalizador que contiene aluminio puede comprender un alumoxano, un alquil aluminio y/o un ácido de Lewis.

25 Los alumoxanos utilizados en el proceso de la presente invención son bien conocidos y comprenden preferiblemente alquil alumoxanos lineales y/o cíclicos oligoméricos representados por la fórmula:



|

R

para alumoxanos oligoméricos lineales y



|

R

30 para alumoxanos oligoméricos cíclicos,

en donde n es 1-40, preferentemente 10-20, m es 3-40, preferiblemente 3-20 y R es un grupo alquilo C_1-C_8 y preferiblemente metilo.

En general, en la preparación de alumoxanos a partir de, por ejemplo, trimetil aluminio y agua, se obtiene una mezcla de los compuestos lineales y cíclicos.

35 Los cocatalizadores adecuados que contienen boro pueden comprender un boronato de trifenilcarbenio tal como tetrakis-pentafluorofenil-borato-trifenilcarbenio como se describe en el documento EP-A-0427696, o aquellos de la fórmula general $[L^+H] + [B Ar_1 Ar_2 X_3 X_4]^-$ como se describe en el documento EP-A-0277004 (página 6, línea 30 hasta la página 7, línea 7).

40 Preferiblemente, se utiliza el mismo sistema catalizador en ambas etapas del proceso de polimerización en cascada para producir una mezcla química de las fracciones de alto y bajo peso molecular. El sistema catalizador se puede

- 5 emplear en un proceso de polimerización en solución, que es homogéneo, o un proceso en suspensión, que es heterogéneo. En un proceso en solución, los disolventes típicos incluyen hidrocarburos con 4 a 7 átomos de carbono, tales como heptano, tolueno o ciclohexano. En un proceso en suspensión es preferible inmovilizar el sistema catalizador sobre un soporte inerte, particularmente un soporte sólido poroso tal como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos tales como poliolefina. Preferiblemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma finalmente dividida.
- 10 Los materiales adecuados de óxido inorgánico que se emplean deseablemente de conformidad con esta invención incluyen óxidos metálicos de los Grupos 2a, 3a, 4a o 4b tales como sílice, alúmina y mezclas de los mismos. Otros óxidos inorgánicos que pueden ser empleados ya sea solos o en combinación con la sílice, o alúmina son óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de zirconio, y similares. Sin embargo, se pueden emplear otros materiales de soporte adecuados, por ejemplo, poliolefinas con adición de grupos funcionales finamente divididas, tales como polietileno finamente dividido.
- Preferiblemente, el soporte es una sílice que tiene un área superficial comprendida entre 100 y 1000 m²/g y un volumen de poro entre 0,5 y 3 ml/g.
- 15 La cantidad de alumoxano y metalocenos empleados en forma útil en la preparación del catalizador de soporte sólido puede variar en un amplio intervalo. Preferiblemente, la relación molar de aluminio con respecto al metal de transición está en el intervalo entre 1:1 y 800:1, preferiblemente en el intervalo de 5:1 y 500:1.
- 20 El orden de adición de los metalocenos y alumoxano al material de soporte puede variar. De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención se añade alumoxano disuelto en un disolvente hidrocarbonado inerte adecuado al material de soporte suspendido en el mismo o en otro hidrocarburo líquido adecuado y después de eso se añade a la suspensión una mezcla del componente del catalizador de metaloceno.
- 25 Los disolventes preferidos incluyen aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a la temperatura de reacción y que no reaccionan con los ingredientes individuales. Los ejemplos ilustrativos de los disolventes útiles incluyen alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano; cicloalcanos tales como ciclopentano y ciclohexano; y compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno y dietilbenceno.
- Preferiblemente, el material de soporte se suspende en tolueno y se disuelven el metaloceno y el alumoxano en tolueno antes de la adición al material de soporte.
- 30 El uso de reactores múltiples es un aspecto preferido de la presente invención. Esto requerirá de una inversión superior que para un sistema de un solo reactor, pero se realiza en forma muy conveniente con los sistemas catalizadores de metaloceno preferidos empleados en la presente invención. Con el sistema catalizador de metaloceno preferido, utilizando dos reactores en serie se pueden proporcionar condiciones para las mejores propiedades de la resina. Se ha demostrado que la combinación de baja ramificación de cadena corta (idealmente sin ramificación) en la parte de bajo peso molecular de la resina y alta concentración en la parte de alto peso molecular mejora significativamente las propiedades de la resina con respecto a ESCR y la resistencia al impacto.
- 35 En una disposición de acuerdo con la presente invención, cada poliolefina es producida individualmente en un reactor, preferiblemente un reactor de bucle, y se mezclan entre sí por extrusión. Las poliolefinas pueden combinarse entre sí mediante mezcla en condición fundida. En esta forma, se pueden producir las partes de bajo peso molecular bajo y de alto peso molecular de la poliolefina en reactores separados.
- 40 En una disposición preferida, el producto de una primera zona de reacción en cascada, incluyendo el monómero de olefina, se pone en contacto con el segundo correactivo y el sistema catalizador en una segunda zona de reacción en cascada para producir y mezclar la segunda poliolefina con la primera poliolefina en la segunda zona de reacción. Las primera y segunda zonas de reacción son reactores convenientemente interconectados tales como reactores de bucle interconectados o reactores de bucle interconectados y agitados continuamente. También es posible introducir en la segunda zona de reacción monómero de olefina fresco así como el producto de la primera zona de reacción.
- 45 Debido a que la segunda poliolefina se produce en presencia de la primera poliolefina, se obtiene una distribución de peso molecular multimodal o al menos bimodal.
- En una realización de la invención, el primer correactivo es hidrógeno y el segundo correactivo es el comonómero. Los comonómeros típicos incluyen hexeno, buteno, octeno, penteno o metilpenteno, de preferencia hexeno.
- 50 En una realización alternativa, el primer correactivo es el comonómero, preferiblemente hexeno. Debido a que los componentes del catalizador de metaloceno de la presente invención exhiben buena respuesta al comonómero así como buena respuesta al hidrógeno, sustancialmente todo el comonómero se consume en la primera zona de

reacción en esta forma de realización. La homopolimerización tiene lugar en la segunda zona de reacción con poca o ninguna interferencia del comonomero.

En otra forma de realización, el hidrógeno puede ser introducido tanto en el primero como en el segundo reactor.

La temperatura de cada reactor puede estar en el intervalo de 60 °C a 110 °C, preferiblemente de 70 °C a 90 °C.

- 5 La invención se describirá ahora en forma más detallada con referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes, de los que los Ejemplos 3, 4 y 7 son representativos de la invención.

Ejemplos 1-6

Preparación de la resina bimodal de polietileno mediante mezcla de escamas

A: Preparación a escala de laboratorio de las fracciones A-C de polietileno de bajo peso molecular (LMW)

- 10 En una corriente de gas nitrógeno seco, se introdujeron 1,8 milimol de tri-isobutil aluminio (TIBAL) y 1.800 ml de isobutano en un reactor autoclave seco que tiene un volumen de 5 litros y provisto de un agitador. Se elevó la temperatura a 80 °C, y después se añadió gas hidrógeno hasta estabilización de la presión. A continuación, se introdujo etileno gaseoso hasta que se logró una presión parcial de etileno de 10×10^5 Pa. La cantidad de hidrógeno introducida previamente en el reactor autoclave se seleccionó con el fin de obtener la relación molar final deseada en fase gaseosa de hidrógeno con respecto a etileno (relación molar de H_2/C_2).

- 15 Se inició luego la polimerización enjuagando el catalizador sólido A, que comprende dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio (preparado de acuerdo con el método de Brintzinger publicado en el Journal of Organometallic Chemistry 288 (1995) páginas 63 a 67), en el autoclave con 200 ml de isobutano. La temperatura, la presión parcial de etileno, y la relación H_2/C_2 se mantuvieron constantes durante el período de polimerización. Se detuvo la reacción mediante enfriamiento y luego se purgó el reactor. A continuación, se recogió el polietileno de bajo peso molecular del reactor.

Las condiciones de polimerización se especifican en la Tabla 1.

B: Preparación a escala de laboratorio del polietileno de alto peso molecular (HMW)

Fracciones de polietileno W-Z

- 25 El proceso para la preparación de la fracción de alto peso molecular era el mismo que para la preparación de la fracción de bajo peso molecular especificado anteriormente, excepto que en lugar de añadir hidrógeno después de subir la temperatura a 80 °C, se añadieron cantidades variables del comonomero 1-hexeno y se introdujo una cantidad diferente de etileno, con el fin de obtener la presión parcial deseada de etileno y una relación de C_6/C_2 . Se recolectó el copolímero obtenido de etileno-hexeno de alto peso molecular del reactor.

- 30 Las condiciones detalladas de la polimerización se especifican en la Tabla 2.

C: Preparación de las mezclas de resina de polietileno 1-6

- 35 Con el fin de preparar la resina bimodal, se mezcló la cantidad deseada de la fracción de polietileno de bajo peso molecular obtenida en el Ejemplo A anterior con la cantidad deseada del copolímero de etileno-hexeno de alto peso molecular obtenido en el Ejemplo B junto con antioxidante Irganox B225 disponible comercialmente a través de CIBA Speciality Chemicals. La mezcla resultante se granula en una extrusora (APV Baker con el nombre comercial MP 19TC25). Los detalles de las recetas de mezcla se especifican en la Tabla 3.

- 40 La densidad del polietileno se mide según la norma ISO 1183. El HLMI se mide utilizando los procedimientos de la norma ASTM D-1238 a 190 °C usando una carga de 21,6 kg. MI_2 se mide utilizando los procedimientos de la norma ASTM D-1238 a 190°C utilizando una carga de 2,16 kg. μ_0 es la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} , y μ_2 la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} , cada uno con un molde que tiene una relación de longitud con respecto al diámetro interno de 30:2. La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) se determina por FNCT realizado a 80 °C bajo una tensión de 5 MPa en muestras de 10x10 mm tomadas de las placas comprimidas que comprenden muescas de 1600 μm de profundidad.

- 45 Los ensayos de deslizamiento se realizaron en un aparejo de Franck. Cada estación de deslizamiento estaba equipada con un extensómetro para las mediciones de deformación, colocado en una habitación con temperatura

5 controlada. Se formaron las muestras de ensayo de deslizamiento (en la forma de "huesos de perro") a partir de placas rectangulares moldeadas por compresión que tienen un espesor nominal de aproximadamente 2 mm. La dimensión de las barras de ensayo del hueso de perro fue de conformidad con la norma ISO 527-2. Las condiciones de moldeo por compresión para las placas fue de conformidad con la norma ASTM D1928. En el ensayo, se hizo seguimiento al comportamiento de deslizamiento usando el extensómetro, y se registró el tiempo hasta el fallo (en horas) bajo una presión ya sea de 11,2 MPa o 11,4 MPa. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 1 - Condiciones de polimerización de A-C de bloques de LMW

Ejemplo	MI ₂ 8/2 (g/ 10 min)	Relación molar en fase gaseosa de H ₂ /C ₂ (x 1000)
A	703	3,75
B	770	3,79
C	658	3,60

Tabla 2 - Condiciones de polimerización de W-Z de bloques de HMW

Ejemplo	HLMI (g/10 min)	Presión parcial de C2 (bar)	Contenido de 1-hexeno (g)
W	0,08	12	26
X	0,11	12	26
Y	0,08	14	34
Z	0,02	20	35

10

Tabla 3

Ejemplo		1 (comp)	2 (comp)	3	4	5 (comp)	6 (comp)
Bloque de LMW	Ejemplo de LMW	A	B	B	B	C	C
	p1	0,55	0,54	0,52	0,50	0,54	0,54
	Mw (kDa)		18,8	18,8	18,8		
	Mw/Mn		2,8	2,8	2,8		
	MI ₂ 8/1 (g/10 min)	37,4	41,0	41,0	41,0	35	35
	MI ₂ 8/2 (g/10 min)	703	770	770	770	658	658
	Densidad (kg/m ³)	975,2	974,3	974,3	974,3		
Bloque de HMW	Ejemplo de HMW	W	X	X	X	Y	Z
	p2	0,45	0,46	0,48	0,50	0,46	0,46
	Mw (kDa)		403,5	403,5	403,5	409,1	461
	Mw/Mn		3,1	3,1	3,1	2,8	2,9

Ejemplo		1 (comp)	2 (comp)	3	4	5 (comp)	6 (comp)
	HLMI (g/10 min)	0,08	0,11	0,11	0,11	0,08	0,02
	Densidad (kg/m ³)	920,1	920,5	920,5	920,5	919,5	919,2
Mezcla de resina	HLMI (g/10 min)	13	22,0	14,9	10,6	18,7	10,7
	min)	0,33	0,45	0,33	0,24	0,34	0,15
	HLMI / MI ₅	39,4	48,9	45,2	44,2	54,5	71,3
	Densidad (kg/m ³)	951,6	951,7	950,6	949,4	952,5	952,1
	μ ₀ (dPa.s)	390700	304900	349900	403100	347500	504400
	μ ₂ (dPa.s)	17400	16000	17600	19400	16200	18300
	Tg10	1,25	1,24	1,24	1,24	1,22	1,16
	Tg100	1,18	1,17	1,18	1,18	1,16	1,11
	Mn (kDa)	11	11	12	12	11	12
	Mw (kDa)	198	194	204	215	220	246
	Mz (kDa)	833	809	791	829	945	985
Mw/Mn	18	17,4	17,2	18,6	19,9	20,1	
	FNCT (horas)	6087					
	Deslizamiento, 11,2 MPa/ 23°C (horas)		1340	1121	927		
	Deslizamiento, 11,4 MPa/ 23°C (horas)		350	342	317		

En cuanto a los resultados de deslizamiento en la Tabla 3 anterior, hay que señalar que los resultados correspondientes para el Ejemplo 4 del documento WO 02/34829 (mencionado anteriormente en la discusión de la técnica anterior) fueron 403 horas a 11,2 MPa y 128 horas a 11,4 MPa, lo que demuestra que esta resina de la técnica tiene un rendimiento claramente inferior.

5

Ejemplos 7-11

La fabricación de una resina de polietileno que comprende una mezcla de polímeros de etileno de bajo peso molecular y de alto peso molecular se llevó a cabo en suspensión en isobutano en dos reactores de bucle conectados en serie.

- 10 Se introdujeron en forma continua isobutano, etileno, hidrógeno, triisobutilaluminio (TiBAI) y catalizador (catalizador A, que comprende dicloruro de etileno bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)zirconio preparado de acuerdo con el método de Brintzinger publicado en el Journal of Organometallic Chemistry 288 (1995) páginas 63 a 67) en el primer reactor de bucle y se llevó a cabo la polimerización de etileno en esta mezcla con el fin de formar el homopolímero de bajo peso molecular. Las condiciones de polimerización se especifican en la Tabla 4 a continuación. La mezcla, que
- 15 comprende adicionalmente al homopolímero de bajo peso molecular, se retiró continuamente del primer reactor de bucle y se sometió a una reducción de la presión, a fin de remover el hidrógeno. Después, se introdujo continuamente la mezcla resultante en un segundo reactor de bucle conectado en serie al primer reactor de bucle junto con etileno, 1-hexeno e isobuteno. La polimerización del etileno y 1-hexeno se llevó a cabo allí con el fin de formar el copolímero de alto peso molecular. La suspensión que comprende la mezcla de resina de polietileno de las

fracciones poliméricas de etileno de alto peso molecular y bajo peso molecular fue retirada continuamente del segundo reactor de bucle, y se sometió a una reducción final de la presión, para evaporar el isobuteno y el resto de reactantes presentes (etileno, 1-hexeno e hidrógeno) y para recuperar la resina de polietileno en forma de un polvo. Este polvo se sometió a un secado con el fin de completar la desgasificación del isobuteno. Las condiciones de polimerización en el segundo reactor también se especifican en la Tabla 4.

5

Tabla 4

		Ej. 7	Ej. 8 (comp)	Ej. 9 (comp)	Ej. 10 (comp)	Ej. 11
Reactor 1	C ₂ = (% mol)	5,1	6,0	5,8	6,1	4,9
	Comonomero	-	-	-	-	-
	H ₂ /C ₂ = (% mol)	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05
	T(°C)	80	80	80	80	80
	Tiempo res (h)	1,22	1,25	1,31	1,29	1,10
Reactor 2	C ₂ =(% mol)	12,9	11,8	11,8	10,7	10,7
	Comonomero	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
	H ₂ /C ₂ = (% mol)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	C ₆ /C ₂ =(% mol)	9,8	7,9	7,3	6,2	8,26
	T(°C)	75	75	75	75	75
	Tiempo res (h)	1,17	1,02	1,09	1,08	1,08

Las propiedades medidas tanto de la fracción de resina de polietileno de bajo peso molecular como también de la resina de polietileno final se especifican en la Tabla 5, junto con otras mediciones de la viscosidad capilar (molde 30/2) y viscosidad dinámica. También se suministran las propiedades calculadas para la fracción de resina de alto peso molecular, con la densidad calculada de acuerdo con la siguiente fórmula:

10

$d_{resina} = 0,56p_1.d_1 + 1,003p_2.d_2 + 0,00048p_1.d_1.d_2$ donde p_1 , p_2 son las fracciones en peso del bloque 1 y 2 respectivamente, y d_1 , d_2 son sus densidades.

Tabla 5

		Ej. 7	Ej. 8 (comp)	Ej. 9 (comp)	Ej. 10 (comp)	Ej. 11
Bloque de LMW (reactor 1)	p1	0,50	0,54	0,56	0,56	0,52
	Ml ₂ 8/1 (g/10 min)	43,2	44,4	35,3	39,7	30,4
	Densidad (kg/m ³)	975,5	-	974,9	974,3	972,8
	1-hexeno (g/kg)	7	6	8	6	8
Bloque de HMW (calc.)	HLMI (g/10 min)	0,09	0,03	0,03	0,02	0,06
	Densidad (kg/m ³)	923,2	923,1	919,9	921,6	925,1

		Ej. 7	Ej. 8 (comp)	Ej. 9 (comp)	Ej. 10 (comp)	Ej. 11
Mezcla de resina	MI ₅ (g/10 min)	0,14	0,12	0,20	0,18	0,21
	HLMT (g/10min)	5,6	5,7	8,3	7,1	7,9
	HLMI / MI ₅	40	47,5	41,5	39,4	37,6
	Densidad (kg/m ³)	951,7	952,9	952,0	952,8	952,7
	μ ₀ (dPa.s)	508900	523500	443200	456300	429700
	μ ₂ (dPa.s)	22600	21400	20500	21700	21000
	μ ₀ /μ ₂	22,5	24,4	21,6	21,0	20,5
	η _{0,01} (Pa.s)	831310	919000	708500	766160	650070
	η ₁ (Pa.s)	52524,1	54407,8	46124,7	49268,6	45068
	η _{0,01} /η ₁	15,8	16,9	15,4	15,5	14,4
	FNCT (h)	>3000		>3000		

Mezclado

5 A las resinas de los Ejemplos se les añadieron 7 a 11, por 100 partes de composición de polietileno, 0,3 partes en peso de antioxidante IRGANOX® B225, 0,3 partes en peso de antioxidante IRGANOX® B900, 0,1 partes en peso de estearato de calcio y 2,25 partes en peso de negro de carbón.

10 La composición resultante se extruyó en un dispositivo de mezcla que comprende una zona de fusión (extrusora de un solo tornillo, de 90 mm de diámetro de tornillo, longitud 24D) y una zona de homogeneización (extrusora de un solo tornillo, tornillo de 90 mm de diámetro, longitud 36D) a una velocidad de 40 kg/h y con un tiempo de residencia de 540 segundos. Al final del dispositivo de mezcla, se pasó el compuesto resultante a través de un granulador de filamentos y se recuperaron y examinaron los gránulos del compuesto resultante. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.

15 Los parámetros de dispersión del negro de carbón (en adelante denominadas dispersión y distribución) se miden al microscopio, de acuerdo con la norma ISO18553. Para la dispersión, entre menor es el número, mejor: para su distribución. A1 es la mejor, seguido por A2, B1, B2, C1 etc. Generalmente, las resinas de la invención tienen un cociente de dispersión de acuerdo con este estándar, que es menor que 2, y un cociente de distribución mejor que B2, cuando se extruye y se granula en una sola pasada.

Tabla 6

Ejemplo	Dispersión del negro de carbón	Distribución del negro de carbón
7	0,3	A2
8 (comp)	0,7	A2
9 (comp)	0,6	A2
10 (comp)	0,6	A2
11	0,4	A2

REIVINDICACIONES

1. Una resina de polietileno que comprende de 47 a 55% en peso de una fracción de polietileno de alto peso molecular, y de 45 a 53% en peso de una fracción de polietileno de bajo peso molecular;
- 5 la fracción de polietileno de alto peso molecular que comprende un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,913 a 0,923 g/cm³, y un HLMI de 0,02 a 0,2 g/10 min;
- y la fracción de polietileno de bajo peso molecular que comprende un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de al menos 0,969 g/cm³ y un MI₂ (8/2) de 300 a 1000 g/10 min;
- en donde MI₂ y el índice de fusión de carga alta HLMI se miden de acuerdo con la norma ASTM D-1238 a 190 °C con cargas respectivas de 2,16 y 21,6 kg;
- 10 en donde la densidad D de la resina es de 0,948 a 0,954 g/cm³, y la relación entre la densidad D de la resina en g/cm³ y la fracción en peso de la fracción de bajo peso molecular P₁ se define por $0,055P_1 + 0,916 < D < 0,034P_1 + 0,937$, y la viscosidad dinámica $\eta_{0,01}$, medida a razón de 0,01 radianes/segundo, es mayor que 500.000 Pa.s, en donde la viscosidad dinámica se mide usando un reómetro oscilatorio.
- 15 2. Resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene una relación de viscosidades dinámicas medias respectivamente a 0,01 y 1 radianes/segundo, $\eta_{0,01}/\eta_1$, mayor de 8, en donde la viscosidad dinámica se mide usando un reómetro oscilatorio.
3. Resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un tiempo hasta el fallo bajo una presión de 11,2 MPa y a una temperatura de 23 °C en un ensayo de deslizamiento como se definió previamente realizado en una placa en forma de hueso de perro de 2 mm de espesor de dicha resina de más de 500 horas.
- 20 4. Una resina de polietileno que tiene una viscosidad dinámica $\eta_{0,01}$, medida a razón de 0,01 radianes/segundo, mayor de 200.000 Pa.s y una relación de viscosidades dinámicas medida respectivamente a 0,01 y 1 radianes/segundo, $\eta_{0,01}/\eta_1$, mayor de 8, y un tiempo hasta el fallo, a una presión de 11,2 MPa y una temperatura de 23 °C, en un ensayo de deslizamiento realizado en una placa en forma de hueso de perro de 2 mm de espesor de dicha resina, de más de 500 horas.
- 25 5. Resina de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde la relación de viscosidades dinámicas medidas respectivamente a 0,01 y 1 radianes/segundo, $\eta_{0,01}/\eta_1$, es mayor a 10.
6. Una resina de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que el HLMI de la fracción de alto peso molecular es de 0,02 hasta 0,15 g/10 min.
- 30 7. Una resina de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que la densidad de la fracción de bajo peso molecular es de 0,970 hasta 0,990 g/cm³.
8. Una resina de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que la densidad de la fracción de alto peso molecular es 0,915 a 0,922 g/cm³.
9. Una resina de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que el índice de polidispersidad D de la fracción de bajo peso molecular es de 2 a 6.
- 35 10. Una resina de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que el índice de polidispersidad (representado por la relación Mw/Mn como se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC)) de la fracción de alto peso molecular es de 2 a 6.
11. Una resina de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que tiene un HLMI de 3 a 50 g/10 min.
- 40 12. Una resina de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que tiene una relación entre la densidad D de la resina en g/cm³ y la fracción en peso de la fracción de bajo peso molecular P₁ que se define por $0,055P_1 + 0,919 < D < 0,034P_1 + 0,939$.
13. Una resina de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que tiene una relación de HLMI / MI₅ es al menos 30, preferiblemente al menos 35.

14. Una resina de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que tiene un parámetro de dispersión de negro de carbón de 2 o inferior, y un parámetro de distribución de negro de carbón de B2 o mejor, según se mide mediante microscopía de acuerdo con la norma ISO18553, después de la extrusión y granulación en una sola pasada.
- 5 15. Una resina de polietileno de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el parámetro de dispersión de negro de carbón es 1 o inferior, y el parámetro de distribución de negro de carbón es B1 o mejor.
16. Uso de una resina de polietileno como se define en cualquier reivindicación precedente para la fabricación de tuberías o accesorios.
- 10 17. Una tubería o un accesorio que comprende una resina de polietileno tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
18. Un proceso para la preparación de una resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular bimodal, que comprende:
- (i) poner en contacto monómero de etileno y un primer correactivo con un sistema catalizador en una primera zona de reacción bajo las primeras condiciones de polimerización para producir un primer polietileno; y
- 15 (ii) poner en contacto monómero de etileno y un segundo correactivo con un sistema catalizador en una segunda zona de reacción bajo unas segundas condiciones de polimerización para producir un segundo polietileno diferente del primer polietileno;
- 20 en donde la resina de polietileno es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y uno de los correactivos es hidrógeno y el otro es un comonómero que comprende una 1-olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono.
- 25 19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en donde cada sistema catalizador comprende (a) un componente catalizador de metalloceno que comprende un compuesto bis-tetrahidroindenilo de la fórmula general $(\text{IndH}_4)_2\text{R}^n\text{MQ}_2$ en la que cada IndH_4 es igual o diferente y es tetrahidroindenilo o tetrahidroindenilo sustituido, R^n es un puente que comprende un radical alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, un radical dialquil germanio o silicio o siloxano, o una alquil fosfina o amina, cuyo puente está sustituido o no sustituido, M es un metal del Grupo IV o vanadio y cada Q es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o halógeno; y (b) un cocatalizador que activa el componente catalizador.
20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18 o la reivindicación 19 en el que los primero y segundo polietilenos se producen en dos reactores.
- 30 21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en donde los dos reactores están conectados en serie.