

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 334 267**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2007 E 07008371 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **17.04.2013 EP 1985660**

54

Título: **Tubo que comprende un polietileno resistente al desarrollo de fisuras extra lentas**

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
03.06.2013

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)

P.O. BOX 330

06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

BÄCKMAN, MATS

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

DESCRIPCIÓN

Tubo que comprende un polietileno resistente al desarrollo de fisuras extra lentas

5 **Antecedentes de la invención**

Los tubos de material polimérico se utilizan con frecuencia con diversos propósitos, tal como el transporte de fluidos, es decir, el transporte de un líquido o un gas, por ejemplo, agua o gas natural, durante el cual dicho fluido puede estar sometido a presión. Además, el fluido transportado puede presentar temperaturas variables, habitualmente
10 dentro de un intervalo de temperaturas de 0°C a 50°C.

Habitualmente, los tubos poliméricos se fabrican por extrusión o, con menor frecuencia, por moldeo por inyección. Una planta convencional para la extrusión de tubos poliméricos comprende una extrusora, un cabezal de extrusión, un dispositivo de calibración, un equipo de refrigeración, un dispositivo de extracción y un dispositivo para cortar o
15 enroscar el tubo.

La fabricación de materiales de polietileno que se puede utilizar en tubos de presión se describe, por ejemplo, en un artículo de Scheirs y otros [Scheirs, Bohm, Boot y Leever: "Resinas de PE100 para aplicaciones de tubo" ("PE100 Resins for Pipe Applications"), TRIP Vol. 4, No 12 (1996) págs. 408-415].
20

El documento WO 0022040 da a conocer un tubo que presenta buenas propiedades mecánicas preparado a partir de una resina bimodal.

Sin embargo, en condiciones de suelos muy duros, particularmente cuando se pueden prever impactos de rocas, así como en condiciones muy duras de instalación, resulta deseable disponer de material de tubo con unas excelentes propiedades SCG (propiedades de crecimiento lento de grietas) que sean mucho mejores que las propiedades SCG que se pueden encontrar actualmente en los materiales según el estado de la técnica. Las condiciones específicas requieren un material de tubo con un ensayo SCG con muesca de más de 5.000 horas, preferentemente 8.000 horas.
25

Al mismo tiempo, resulta necesario un buen equilibrio entre capacidad de procesamiento, resistencia al impacto, módulo de elasticidad, resistencia a la propagación rápida de grietas y calificación de tensión admisible del tubo. La presente invención resuelve el problema de proporcionar tubos preparados a partir de un material multimodal que presentan un equilibrio único entre las propiedades mencionadas anteriormente.
30

35 **Características de la invención**

Ahora se ha descubierto que el problema mencionado anteriormente se puede resolver preparando el tubo a partir de un tipo específico y bien definido de polietileno multimodal. La presente invención se refiere a un tubo o un artículo tubular complementario que comprende una composición de polietileno que comprende una resina de base, en el que dicha resina de base comprende una primera fracción de homopolímero o copolímero de etileno (A), y una segunda fracción de homopolímero o copolímero de etileno (B), en el que la fracción (A) presenta un MFR₂ de 300 a 600 g/10 min presenta un peso molecular promedio menor que la fracción (B), y en el que la resina de base presenta una densidad comprendida dentro del intervalo de 0,945 a 0,949 kg/cm³ y un MFR₅ comprendido dentro del intervalo de 0,2 a 0,4 g/10 min y un contenido de comonómero mayor del 2,0% en peso y un SHI_(2,7/210) comprendido dentro del intervalo de 66 a 90 y una viscosidad compleja $\eta^*_{2,7}$ kPa superior a 220 kPa·s. La presente invención se refiere además a la utilización de una composición de polietileno que comprende una resina de base que comprende una primera fracción de homopolímero o copolímero de etileno (A), y una segunda fracción de homopolímero o copolímero de etileno (B), en la que la fracción (A) presenta un peso molecular promedio menor que la fracción (B), y en la que la resina de base presenta una densidad comprendida dentro del intervalo de 0,945 a 0,949 kg/cm³ y un MFR₅ comprendido dentro del intervalo de 0,2 a 0,4 g/10 min, y un contenido de comonómero mayor del 2,0% en peso, y un SHI_(2,7/210) comprendido dentro del intervalo de 66 a 90 y una viscosidad compleja $\eta^*_{2,7}$ kPa superior a 220 kPa·s, para la producción de un tubo o un artículo tubular complementario. Otras características distintivas y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones.
40
45
50
55

Descripción detallada de la invención

En el presente documento, el uso del término "tubo" comprende tubos, así como todas las piezas complementarias para tubos, tales como accesorios, válvulas, cámaras y todas las demás piezas comúnmente necesarias para un sistema de tuberías.
60

La resina de base según la presente invención comprende una resina de base que comprende, como mínimo, dos fracciones (A) y (B). El término "resina de base" se refiere a la totalidad de componentes poliméricos de la composición de polietileno según la presente invención. Preferentemente, la resina de base comprende las fracciones (A) y (B), y comprende, además, opcionalmente una cantidad de fracción de prepolímero de hasta el 20%
65

en peso, preferentemente hasta el 10% en peso, más preferentemente hasta el 5% en peso de la resina de base total.

Una fracción se designa fracción (A), y la otra fracción se designa fracción (B). Habitualmente, una composición de polietileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno que han sido producidas en diferentes condiciones de polimerización y han dado lugar a diferentes pesos moleculares (promedio en peso) para las fracciones, se designa "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas que constituyen la composición. Así, por ejemplo, una composición que comprende únicamente dos fracciones se designa "bimodal". La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción de peso polimérico en función de su peso molecular, de un polietileno multimodal de este tipo, mostrará dos o más máximos o, como mínimo, tendrá un aspecto significativamente extendido en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

Por ejemplo, si un polímero se obtiene en un procedimiento multietapa secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando diferentes condiciones en cada reactor, cada una de las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrá su propia distribución de pesos moleculares y su propio peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de pesos moleculares de un polímero de este tipo, las curvas individuales de dichas fracciones se superponen a la curva de distribución de pesos moleculares para el producto polimérico resultante total, dando lugar habitualmente a una curva con dos o más máximos visibles.

La densidad global de la resina de base tiene que estar comprendida dentro del intervalo de 0,945 a 0,949 kg/cm³. Preferentemente, la densidad está comprendida dentro del intervalo de 0,946 a 0,948 g/cm³. El MFR₅ (ISO 1133, condición T) tiene que estar comprendido dentro del intervalo de 0,2 a 0,4 g/10 min. Preferentemente, el MFR₅ está comprendido dentro del intervalo de 0,2 a 0,3 g/10 min, y más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 0,25 g/10 min. El contenido de comonomero tiene que ser mayor del 2,0% en peso. Además, el índice de fluidificación por cizalla a una tensión de cizalladura de 2,7 kPa y 210 kPa tiene que estar dentro del intervalo de 66 a 90. Preferentemente, el índice de fluidificación por cizalla SHI_(2,7 kPa/210 kPa) está comprendido dentro del intervalo de 72 a 85.

La reología del polímero se investiga por determinación de la viscosidad de dicho polímero a una tensión de cizalladura constante muy baja. Para este método se ha seleccionado una tensión de cizalladura de 747 Pa. La viscosidad del polímero a dicha tensión de cizalladura se determina a una temperatura de 190°C y se ha determinado que es inversamente proporcional al flujo por gravedad del polímero, es decir, cuanto mayor es la viscosidad, menor es el flujo por gravedad. En la presente invención, la viscosidad a 747 Pa y 190°C tiene que ser, como mínimo, de 450 kPa·s. A continuación, se da una descripción más detallada de las etapas del método para la determinación de la viscosidad del polímero a 747 Pa y 190°C. Dicha determinación se lleva a cabo utilizando un reómetro, preferentemente un reómetro Anton Paar Physica MCR 300. Los reómetros y su funcionamiento han sido descritos en la "Enciclopedia de ciencia e ingeniería de polímeros" ("Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"), 2ª ed., vol. 14, págs. 492-509. Las mediciones se llevan a cabo a una tensión constante entre dos placas de 25 mm de diámetro (dirección de rotación constante). La separación entre las placas es de 1,8 mm. Se introduce una muestra polimérica de 1,8 mm de espesor entre dichas placas.

La muestra se acondiciona a una temperatura de 190°C durante 2 min antes de iniciarse la medición. Dicha medición se lleva a cabo a 190°C. Tras el acondicionamiento de la temperatura, la medición se inicia aplicando la tensión predeterminada.

La tensión se mantiene durante 1.800 s a efectos de dejar que el sistema se acerque a las condiciones de estado estacionario. Tras este periodo de tiempo, se inicia la medición y se calcula la viscosidad. El principio de medición consiste en aplicar un determinado par motor al eje de la placa a través de un motor de precisión. A continuación, dicho par motor se traduce en una tensión de cizalladura en la muestra. Dicha tensión de cizalladura se mantiene constante. La velocidad de rotación producida por la tensión de cizalladura se registra y se utiliza para el cálculo de la viscosidad de la muestra.

Las mediciones de reología según la norma ASTM D 4440-95a también se pueden utilizar para caracterizar otras propiedades importantes del polímero, tales como el peso molecular y la distribución de pesos moleculares (MWD).

La utilización de la reología resulta ventajoso en los casos en los que el extremo de pesos moleculares elevados de la distribución de pesos moleculares es importante. Típicamente, la cromatografía de exclusión de tamaños (cromatografía de permeación sobre gel), que se utiliza a menudo para medir la distribución de pesos moleculares, no es suficientemente sensible en este intervalo de pesos moleculares.

El módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''), junto con el valor absoluto de la viscosidad compleja (η*) en función de la frecuencia (ω), o el valor absoluto del módulo complejo (G*), se obtienen mediante mediciones reológicas.

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

$$G^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)}$$

Según la regla de Cox-Merz, la función de viscosidad compleja, $\eta^*(\omega)$, es la misma que la función de viscosidad convencional (viscosidad como función de la velocidad de cizalla), si la frecuencia se indica en rad/s. Si esta ecuación empírica es válida, el valor absoluto del módulo complejo se corresponde con la tensión de cizalladura en las mediciones de viscosidad convencional (es decir, en estado estacionario). Esto significa que la función $\eta^*(G^*)$ es la misma que la viscosidad en función de la tensión de cizalladura. En la presente invención, se utilizan tensiones de cizalladura (o G^*) de 2,7 kPa y 210 kPa para calcular el $SHI_{2,7/210}$:

$$SHI_{2,7/210} = \eta_{2,7}^* / \eta_{210}^*$$

donde

$\eta_{2,7}^*$ es la viscosidad compleja a $G^* = 2,7$ kPa y

η_{210}^* es la viscosidad compleja a $G^* = 210$ kPa.

El tubo o el artículo tubular complementario comprende una resina de base que presenta una viscosidad compleja $\eta_{2,7\text{kPa}}^*$ mayor de 220 kPa·s. Más preferentemente, $\eta_{2,7\text{kPa}}^*$ está comprendida dentro del intervalo de 220 kPa·s a 300 kPa·s. Más preferentemente, la viscosidad compleja está comprendida dentro del intervalo de 230 kPa·s a 280 kPa·s.

Preferentemente, el tubo o artículo tubular complementario según la presente invención presenta una resistencia a la presión, como mínimo, de 500 horas a 5,5 MPa/80°C. La resistencia a la presión se determina según la norma ISO 1167 en términos del número de horas durante las cuales un tubo soporta una determinada presión a una determinada temperatura antes de romperse.

Preferentemente, el tubo o artículo tubular complementario según la presente invención presenta una resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP) menor de -7°C, más preferentemente menor de -8°C y más preferentemente menor de -9°C.

La resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP) de un tubo se puede determinar mediante un método llamado ensayo S4 (estado estacionario a pequeña escala, "Small Scale Steady State"), desarrollado en el Imperial College, Londres, y descrito en la norma ISO 13477:1997 (E). De acuerdo con el ensayo RCP-S4, se somete a ensayo un tubo que presenta una longitud axial no menor de 7 diámetros de tubo. El diámetro exterior del tubo es aproximadamente de 110 mm o mayor y su espesor de pared es de aproximadamente 10 mm o mayor.

Al determinarse las propiedades de RCP de un tubo en conexión con la presente invención, el diámetro exterior y el espesor de pared se han seleccionado de 110 mm y 10 mm, respectivamente. Mientras que el exterior del tubo se encuentra a presión ambiente (presión atmosférica), el tubo se somete a presión internamente, y la presión interna en dicho tubo se mantiene constante a un valor de 0,5 MPa de presión positiva. El tubo y el equipo que lo rodea se termostatan a una temperatura predeterminada. Se montan varios discos en un eje en el interior del tubo a efectos de impedir la descompresión durante el ensayo. Se lanza un proyectil en forma de cuchillo, con una forma bien definida, hacia el tubo, cerca de su extremo en la denominada zona de iniciación, a efectos de iniciar una grieta axial de recorrido rápido. La zona de iniciación se provee de un contrafuerte para evitar una deformación innecesaria del tubo. El equipo de ensayo se ajusta de tal modo que la iniciación de la grieta tiene lugar en el material involucrado, y se llevan a cabo diversos ensayos a diversas temperaturas. La longitud de la grieta axial en la zona de medición, que tiene una longitud total de 4,5 diámetros, se mide para cada ensayo y se representa en función de la temperatura de ensayo. Si la longitud de grieta supera los 4 diámetros, se concluye que la grieta se propaga.

Si el tubo supera el ensayo a una determinada temperatura, dicha temperatura se baja sucesivamente hasta que se alcanza una temperatura a la que el tubo ya no supera el ensayo, pero la propagación de grietas supera los 4 diámetros de tubo. La temperatura crítica (T_{crit}), es decir, la temperatura de transición dúctil-frágil tal como se mide según la norma ISO 13477:1997(E), es la menor temperatura a la que el tubo supera el ensayo. Cuanto menor es la temperatura crítica mejor, ya que ello resulta en una extensión de la aplicabilidad del tubo. Resulta deseable que la temperatura crítica esté alrededor de -6°C o menor. Preferentemente, un tubo de presión preparado con la composición polimérica multimodal según la presente invención tiene un valor de RCP-S4 de -7°C o menor, más preferentemente de -8°C o menor, y de la forma más preferente de -9°C o menor.

El tubo o artículo tubular complementario según la presente invención también presenta preferentemente valores PENT excelentes. Una muestra de ensayo del tubo según la presente invención puede presentar un tiempo hasta rotura de más de 5.000 h, preferentemente presenta un tiempo hasta rotura de más de 7.000 h, más preferentemente de más de 7.500 h y de la forma más preferente de más de 8.500 h en el ensayo PENT según la

norma ASTM F 1473 a una carga constante de 2,8 MPa (4,4 MPa en el segmento con muesca) y una temperatura de 80°C.

5 El tubo o artículo tubular complementario según la presente invención resiste además, como mínimo, 5.000 horas en el ensayo con muesca (9,2 bar, 80°C) antes de la rotura. Más preferentemente, un tubo o artículo tubular complementario según la presente invención resiste, como mínimo, 8.000 horas, y de la forma más preferente, como mínimo, 11.500 horas en el ensayo con muesca (9,2 bar, 80°C). El ensayo con muesca se lleva a cabo según la norma ISO 13479.

10 Preferentemente, el tubo o artículo tubular complementario según la presente invención presenta una resistencia al impacto Charpy a 0°C (ISO 179) de más de 15 kJ/m², más preferentemente de más de 18 kJ/m², y de la forma más preferente de más de 19 kJ/m².

15 El tubo o artículo tubular complementario según la presente invención comprende una resina de base que presenta una densidad de 945 kg/m³ a 949 kg/m³, preferentemente de 946 kg/m³ a 948 kg/m³, y de la forma más preferente de 947 kg/m³ a 948 kg/m³.

20 Preferentemente, la fracción (A) es un homopolímero de etileno. En cuanto a la definición, la expresión "homopolímero de etileno" utilizada en el presente documento se refiere a un polímero de etileno que comprende sustancialmente, es decir, como mínimo, el 98% en peso, preferentemente, como mínimo, el 99% en peso, y de la forma más preferente el 99,8% en peso de unidades de etileno.

25 El tubo o artículo tubular complementario según la presente invención comprende una fracción (A) que presenta un índice de fluidez MFR₂ (ISO 1133; 190°C, 2,16 kg de carga) en el intervalo de 300 a 600 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 350 a 550 y de la forma más preferente de 400 a 500 g/10 min.

30 Preferentemente, la fracción (B) es un copolímero de etileno que comprende, como mínimo, un comonomero de alfa-olefina. Aún más preferentemente, el comonomero de alfa-olefina presenta, como mínimo, 6 átomos de carbono. De la forma más preferente, el comonomero es 1-hexeno.

35 Preferentemente, el contenido en comonomero de la resina de base está comprendido dentro del intervalo del 2,0 al 6,0% en peso, más preferentemente dentro del intervalo del 2,1 al 4,9% en peso, y de la forma más preferente dentro del intervalo del 2,1 al 3,9% en peso.

40 Preferentemente, la resina de base presenta un MFR₂₁ dentro del intervalo de 4 a 12, más preferentemente de 6 a 11, y de la forma más preferente de 7 a 10.

45 La resina de base según la presente invención puede presentar una FRR_{21/5} dentro del intervalo de 30 a 60. Preferentemente, la resina de base según la presente invención presenta una relación de índices de fluidez FRR_{21/5} comprendida dentro del intervalo de 20 a 45, más preferentemente dentro del intervalo de 30 a 45, y de la forma más preferente dentro del intervalo de 37 a 45.

50 Preferentemente, la relación de pesos de las fracciones A y B en la resina de base está comprendida dentro del intervalo de 40:60 a 60:40.

55 Una muestra de ensayo del tubo o artículo tubular complementario según la presente invención presenta preferentemente un tiempo hasta rotura en el ensayo de fluencia completo con muesca según la norma ISO 16770, como mínimo, de 2.500 h, más preferentemente, como mínimo, de 4.500 h, y de la forma más preferente, como mínimo, de 6.000 h (nivel de tensión de 4 MPa/80°C). Preferentemente, la resina de base presenta una η_{747} mayor de 450 kPa. Preferentemente, además, el tubo o artículo tubular complementario según la presente invención comprende un componente (C) seleccionado entre sustancias de relleno inorgánicas, pigmentos, estabilizantes, agentes antioxidantes, agentes antiácidos, agentes de utilización o agentes de procesamiento.

60 La presente invención se refiere además a la utilización de una composición de polietileno que comprende una resina de base que comprende una primera fracción de homopolímero o copolímero de etileno (A), y una segunda fracción de homopolímero o copolímero de etileno (B), en la que la fracción (A) presenta un peso molecular promedio menor que la fracción (B), y en la que la resina de base presenta una densidad comprendida dentro del intervalo de 0,945 a 0,949 g/cm³ y un MFR₅ comprendido dentro del intervalo de 0,2 a 0,4 g/10 min y un contenido de comonomero mayor del 2,0% en peso y un SHI_(2,7/210) comprendido dentro del intervalo de 66 a 90 y una viscosidad compleja $\eta^*_{2,7}$ kPa superior a 220 kPa-s, para la producción de un tubo o un artículo tubular complementario.

65 Preferentemente, la resina de base según la presente invención se produce en un procedimiento multietapa en el que, por ejemplo, las fracciones (A) y (B) se producen en etapas sucesivas. En este caso, las propiedades de las fracciones producidas en la segunda y tercera etapas (o etapas posteriores) de dicho procedimiento multietapa se pueden deducir de los polímeros, que se producen separadamente en una etapa individual aplicando unas

condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, una temperatura idéntica, presiones parciales idénticas de los reactivos/diluyentes, idéntico medio de suspensión, idéntico tiempo de reacción) con respecto a la etapa del procedimiento multietapa en el que la fracción se produce, y utilizando un catalizador en el que no está presente ningún polímero producido previamente. Alternativamente, las propiedades de las fracciones producidas en una etapa superior del procedimiento multietapa también se pueden calcular, por ejemplo, de acuerdo con B. Hagström, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Goteborg, del 19 al 21 de agosto de 1997, 4:13. De este modo, aunque no sean directamente medibles en los productos del procedimiento multietapa, las propiedades de las fracciones producidas en etapas superiores de dicho procedimiento multietapa se pueden determinar aplicando uno de los métodos anteriores, o ambos. La persona experta en la materia será capaz de seleccionar el método apropiado.

Preferentemente, la composición de polietileno según la presente invención se produce de tal modo que, como mínimo, una de las fracciones (A) y (B), preferentemente la fracción (B), se produce en una reacción en fase gaseosa.

Más preferentemente, una de las fracciones (A) y (B) de la composición de polietileno, preferentemente la fracción (A), se produce en una reacción en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle, y una de las fracciones (A) y (B), preferentemente la fracción (B), se produce en una reacción en fase gaseosa.

Preferentemente, además, la resina de base de polietileno es una mezcla "in situ". Dichas mezclas se producen preferentemente en un procedimiento multietapa. Sin embargo, una mezcla "in situ" también se puede producir en una etapa de reacción utilizando dos o más tipos diferentes de catalizador.

Un procedimiento multietapa se define como un procedimiento de polimerización en el que un polímero que comprende dos o más fracciones se produce preparando cada fracción polimérica o, como mínimo, dos fracciones poliméricas, en una etapa de reacción separada, habitualmente con diferentes condiciones de reacción en cada etapa, en presencia del producto de reacción de la etapa anterior, que comprende un catalizador de polimerización.

Preferentemente, el procedimiento multietapa comprende, como mínimo, una etapa en fase gaseosa en la que, preferentemente, se produce la fracción (B).

Aún más preferentemente, la fracción (B) se produce en una etapa posterior en presencia de la fracción (A), que ha sido producida en una etapa previa.

Se conoce previamente el hecho de producir polímeros olefinicos multimodales, particularmente bimodales, tales como polietileno multimodal, en un procedimiento multietapa que comprende dos o más reactores conectados en serie. Como ejemplo de dicha técnica anterior, cabe mencionar el documento EP 517 868, incluyendo todas sus realizaciones preferentes tal como se describen en el mismo, como un procedimiento multietapa preferente para la producción de la composición de polietileno según la presente invención.

Preferentemente, las etapas principales de polimerización del procedimiento multietapa son tal como se describen en el documento EP 517 868, es decir, que la producción de las fracciones (A) y (B) se lleva a cabo como una combinación de polimerización en suspensión para la fracción (A)/polimerización en fase gaseosa para la fracción (B). Preferentemente, la polimerización en suspensión se lleva a cabo en un denominado reactor de bucle. Más preferentemente, la etapa de polimerización en suspensión precede a la etapa en fase gaseosa. Sin embargo, el orden de estas etapas se puede invertir.

De forma opcional y ventajosa, las etapas principales de polimerización pueden ir precedidas de una prepolimerización, en cuyo caso se produce hasta el 20% en peso, preferentemente del 1 al 10% en peso, más preferentemente del 1 al 5% en peso, de la resina de base total. Preferentemente, el prepolímero es un homopolímero de etileno (HDPE). Preferentemente, en la prepolimerización todo el catalizador se carga en un reactor de bucle y la prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión. Dicha polimerización conduce a la obtención de partículas menos finas en los siguientes reactores y a la obtención de un producto más homogéneo al final del proceso.

Los catalizadores de polimerización incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tales como Ziegler-Natta (ZN), metalocenos, no metalocenos o catalizadores de Cr. El catalizador puede estar fijado, por ejemplo, en sustratos convencionales, incluyendo sílice, sustratos con contenido en Al y sustratos basados en dicloruro de magnesio. Preferentemente, el catalizador es un catalizador ZN.

El producto final resultante comprende una mezcla íntima de los polímeros procedentes de los dos reactores, formando las diferentes curvas de distribución de pesos moleculares de dichos polímeros, conjuntamente, una curva de distribución de pesos moleculares que presenta un máximo ancho o dos máximos, es decir, el producto final es una mezcla polimérica bimodal.

Resulta preferente que la resina de base multimodal de la composición de polietileno según la presente invención sea una mezcla bimodal de polietileno que comprende las fracciones (A) y (B), comprendiendo además opcionalmente una pequeña fracción de prepolimerización en la cantidad descrita anteriormente. También resulta preferente que dicha mezcla polimérica bimodal haya sido producida por polimerización tal como se ha descrito anteriormente, en diferentes condiciones de polimerización, en dos o más reactores de polimerización conectados en serie. Debido a una mayor flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción obtenidas de este modo, de la forma más preferente la polimerización se lleva a cabo en una combinación de reactor de bucle/reactor de fase gaseosa.

Preferentemente, las condiciones de polimerización en el método de dos etapas preferente se escogen de tal modo que el polímero comparativamente de bajo peso molecular, que no presenta contenido de comonomero, se produzca en una etapa, preferentemente la primera etapa, debido a un elevado contenido de agente de transferencia de cadena (hidrógeno gaseoso), mientras que el polímero de peso molecular elevado que presenta contenido de comonomero se produce en otra etapa, preferentemente la segunda etapa. Sin embargo, el orden de estas etapas se puede invertir.

En la realización preferente de la polimerización en un reactor de bucle seguido de un reactor de fase gaseosa, la temperatura de polimerización en el reactor de bucle está comprendida preferentemente entre 80 y 110°C, más preferentemente entre 90 y 100°C, y de la forma más preferente entre 92 y 98°C, y la temperatura en el reactor de fase gaseosa está comprendida preferentemente entre 70 y 105°C, más preferentemente entre 75 y 100°C, y de la forma más preferente entre 85 y 97°C.

Se añade a demanda a los reactores un agente de transferencia de cadena, preferentemente hidrógeno. Preferentemente, la relación hidrógeno/etileno se ajusta a un intervalo de 100 a 650, más preferentemente de 200 a 550, y de la forma más preferente de 250 a 550 mol/kmol en la reacción, cuando se produce la fracción LMW (bajo peso molecular), y a una relación hidrógeno/etileno dentro del intervalo de 5 a 40, más preferentemente de 10 a 35, y de la forma más preferente de 12 a 32 mol/kmol en la reacción cuando se produce la fracción HMW (peso molecular elevado).

La composición se produce preferentemente en un procedimiento que comprende una etapa de composición, en la que la composición de la resina de base, es decir, la mezcla, que se obtiene típicamente como resina de base en polvo del reactor, se extruye en una extrusora y, a continuación, se comprime en gránulos de polímero del modo conocido en la técnica.

Preferentemente, en esta etapa de extrusión, la sustancia de relleno y, opcionalmente, otros aditivos u otros componentes poliméricos se pueden añadir a la composición.

La extrusora puede ser, por ejemplo, cualquier unidad de extrusión o de composición utilizada convencionalmente.

Ejemplos

1. Definiciones y métodos de medición

a) Densidad

La densidad se mide según la norma ISO 1183/ISO 1872-2B.

b) Índice de fluidez/relación de índices de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, y se indica en g/10 min. El MFR es un indicio de la fluidez, y por lo tanto de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C y se puede determinar para diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) ó 21,6 kg (MFR₂₁).

La cantidad FRR (relación de índices de fluidez) es un indicio de la distribución de pesos moleculares e indica la relación de índices de fluidez de masa fundida para diferentes cargas. De este modo, FRR_{21/5} se refiere al valor de MFR₂₁/MFR₅.

c) Parámetros reológicos

Los parámetros reológicos, tales como el índice de fluidificación por cizalla SHI y la viscosidad, se determinan utilizando un reómetro, preferentemente un reómetro Physica MCR 300 de Anton Paar.

d) Propagación rápida de grietas

La resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP) de un tubo se determina mediante un método designado ensayo S4 (estado estacionario a pequeña escala, ("Small Scale Steady State")), desarrollado en el Imperial College, Londres, y descrito en la norma ISO 13477:1997 (E).

e) Resistencia al impacto Charpy

La resistencia al impacto Charpy se determinó según la norma ISO 179/1eA en muestras con muesca en V a 23°C (resistencia al impacto Charpy (23°C)) y a 0°C (resistencia al impacto Charpy (0°C)).

El ensayo completo de fluencia con muesca se lleva a cabo según la norma ISO 16770, procediendo del tubo las muestras del ensayo. A las muestras de ensayo se les practican muescas en 4 lados a una profundidad de 1,6 mm. La temperatura de ensayo es de 80°C y como medio de ensayo se utiliza Arkopal N-110 al 2% en peso. Se registra el tiempo hasta la rotura. El ensayo se realiza a una tensión de 4,0 MPa.

2. Producción de composiciones poliméricas y tubos

Se produjo una resina de base en una reacción multietapa que comprendía una primera etapa de (pre)polimerización en suspensión en un reactor de bucle de 50 dm³, seguido de la transferencia de dicha suspensión a un reactor de bucle de 500 dm³, tras lo cual se prosiguió la polimerización en suspensión para obtener el componente de bajo peso molecular, y una segunda polimerización en un reactor de fase gaseosa en presencia del producto procedente del segundo reactor de bucle, para obtener el comonomero que contenía el componente de peso molecular elevado. Como comonomero, se utilizó 1-hexeno.

Como catalizador, se utilizó un LYNX 200 disponible a través de Engelhard Belgium BVBA, Heverlee, Bélgica.

Las condiciones de polimerización aplicadas se indican en la tabla 1.

A1-PREPOLI (PPR)		Ejemplo	Comparativo
temperatura	°C	40	40
presión	bar	61	61
alimentación de catalizador	g/h	2,5	2,5
alimentación de C2	kg/h	2,0	2,0
alimentación de H2	g/h	2,3	2,3
distribución	% en peso	2,0	2,0
A2-BUCLE (SLR)			
temperatura	°C	95	95
presión	bar	56	56
concentración de C2	% molar	1,8	1,9
relación H2/C2	mol/kmol	482	450
velocidad de producción	kg/h	44	45
distribución	% en peso	48	45
MFR ₂	g/(10 min)	450	390
densidad	kg/m ³	> 970	> 970
A3-GPR			
temperatura	°C	85	85
presión	bar	20	20
concentración de C2	% molar	4,7	4,5
relación H2/C2	mol/kmol	15,6	20,3
C4/C2	mol/kmol		90
relación C6/C2	mol/kmol	29	
velocidad de producción	kg/h	48	51
distribución	% en peso	50	52
densidad de resina de base	kg/m ³	947	948
composición			
alimentación	kg/h	281	281
velocidad del tornillo	rpm	320	320

ES 2 334 267 T5

abertura de la válvula reguladora	mm	3,1	5,2
SEI	kWh/t	236	254
temperatura de fusión	°C	238	222
densidad	kg/m ³	958	959
Irg 1010	ppm	1.100	1.150
Irg 168/XR	ppm	1.020	1.200
colada	ppm	1.420	1.460
negro de carbón	% en peso	2,3	2,2
Propiedades físicas			
MFR ₅	g/(10 min)	0,25	0,22
MFR ₂₁	g/(10 min)	10,6	7,8
FRR _{21/5}	-	44	36
impacto Charpy /0°C	kJ/m ²	21,2	15,3
ensayo de presión con muesca 9,2 bar / 80°C	h	> 10.000	2.000
FNCT	h	6.100	1.924
ACT	h	1.603	-
RCP Tc	°C	-11	-10
PENT	h	> 5.000	2.200
E-mod	MPa	1.080	1.150
densidad del compuesto	kg/m ³	958	959
Reología			
η* _{2,7}	kPa·s	319	267
SHI _{2,7/210}		76	55
η ₇₄₇	kPa·s	515	458
contenido de comonomero	% en peso	2,5	1,1
tipo de comonomero		1-hexeno	1-buteno

Los tubos se prepararon alimentando la composición/resina de base en forma de gránulos a una extrusora de tubos Cincinnati convencional para su extrusión con una velocidad lineal de aproximadamente 1 m/min en tubos con un diámetro de 110 mm con un espesor de pared de 10 mm.

REIVINDICACIONES

1. Tubo o artículo tubular complementario, que comprende una composición de polietileno, que comprende una resina de base que comprende

(A) una primera fracción de homopolímero o copolímero de etileno que tiene un MFR_2 medido según la norma ISO 1133 a 190°C y una carga de 2,16 kg comprendido dentro del intervalo de 300 a 600 g/10 min, y

(B) una segunda fracción de homopolímero o copolímero de etileno,

en el que la fracción (A) presenta un peso molecular promedio menor que la fracción (B), en el que la resina de base presenta

una densidad comprendida dentro del intervalo de 0,945 a 0,949 g/cm³ y

un MFR_5 medido según la norma ISO 1133 a 190°C y una carga de 5 kg comprendido dentro del intervalo de 0,2 a 0,4 g/10 min y

un contenido de comonómero mayor del 2,0% en peso y

un $SHI_{(2,7/210)}$ comprendido dentro del intervalo de 66 a 90 y un $\eta_{2,7} > 220$ kPa·s.

2. Tubo o artículo tubular complementario, según la reivindicación 1, en el que el tubo o artículo tubular complementario presenta una resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP) medida según la norma ISO 13477:1997(E) de -7°C o menor.

3. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una muestra de ensayo del tubo presenta un tiempo hasta rotura mayor de 5.000 h en el ensayo PENT según la norma ASTM F 1473 a una carga constante de 2,8 MPa y una temperatura de 80°C.

4. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una muestra de ensayo del tubo o artículo tubular complementario resiste, como mínimo, 5.000 horas en el ensayo con muesca según la norma ISO 13479 (9,2 bar, 80°C).

5. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición presenta una resistencia al impacto Charpy medida según la norma ISO 179/1eA a 0°C de más de 15 kJ/m².

6. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de base presenta una densidad comprendida dentro del intervalo de 946 kg/m³ a 948 kg/m³.

7. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción (A) es un homopolímero de etileno.

8. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción (A) presenta un MFR_2 medido según la norma ISO 1133 a 190°C y una carga de 2,16 kg comprendido dentro del intervalo de 350 a 550 g/10 min.

9. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción (B) es un copolímero de etileno que comprende, como mínimo, un comonómero de alfa-olefina que presenta, como mínimo, 6 átomos de carbono.

10. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de comonómero de la resina de base está comprendido dentro del intervalo del 2,0% en peso al 6,0% en peso.

11. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de base presenta una $FRR_{21/5}$ comprendida dentro del intervalo de 30 a 60.

12. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de pesos de las fracciones (A):(B) en la resina de base está comprendida entre 40:60 y 60:40.

13. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una muestra de ensayo del tubo presenta un tiempo hasta rotura en el ensayo de fluencia completo con muesca según la norma ISO 16770 de, como mínimo, 2.500 h y un nivel de tensión de 4 MPa/80°C.

14. Tubo o artículo tubular complementario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de base presenta una η_{747} de 450 kPa·s o mayor.

15. Utilización de una composición de polietileno que comprende una resina de base que comprende

(A) una primera fracción de homopolímero o copolímero de etileno, y

5 (B) una segunda fracción de homopolímero o copolímero de etileno, en la que la fracción (A) presenta un peso molecular promedio menor que la fracción (B), y la resina de base presenta

una densidad comprendida dentro del intervalo de 0,945 a 0,949 g/cm³ y

10 un MFR₅ comprendido dentro del intervalo de 0,2 a 0,4 g/10 min y

un contenido de comonómero mayor del 2,0% en peso y

15 un SHI_(2,7/210) comprendido dentro del intervalo de 66 a 90 y un $\eta_{2,7} > 220$ kPa·s para la producción de un tubo o un artículo tubular complementario.