



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 798**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04026092 .9**

86 Fecha de presentación : **03.11.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1655333**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

54 Título: **Composición de polietileno multimodal para tuberías.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

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

72 Inventor/es: **Gustafsson, Bill;**
Van Praet, Eric y
Bäckman, Mats

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

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

Composición de polietileno multimodal para tuberías.

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno multimodal para tuberías que comprende una resina base polimérica que comprende dos fracciones de polietileno con distinto peso molecular. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de la citada composición, a una tubería que comprende la citada composición y a la utilización de la citada composición para la producción de una tubería.

10 Las composiciones de polietileno multimodal se utilizan con frecuencia, por ejemplo, para la producción de tuberías debido a sus propiedades físicas y químicas favorables tales como, por ejemplo, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y estabilidad a largo plazo. Cuando se considera que los fluidos, tales como agua o gas natural, transportados en una tubería a menudo están sometidos a presión y tienen temperaturas diversas, normalmente comprendidas en el intervalo entre 0°C y 50°C, es obvio que la composición de polietileno utilizada para las tuberías debe cumplir unos requisitos exigentes.

En particular, la composición de polietileno debe tener, por un lado, una resistencia mecánica elevada y, por otro, una buena estabilidad a largo plazo, resistencia a la entalladura ("notch") y a la deformación permanente ("creep") y resistencia a la propagación de grietas. No obstante, al menos alguna de estas propiedades se oponen entre sí ya que es difícil proporcionar una composición para tuberías que sobresalga en todas estas propiedades simultáneamente. Por ejemplo, la rigidez que transmite resistencia mecánica a la tubería se sabe que mejora con una densidad más alta, en cambio, se sabe que la resistencia a la entalladura y a la deformación permanente mejora con una densidad reducida.

25 Además, como las tuberías de polímero generalmente se fabrican mediante extrusión o, en menor proporción, mediante moldeo por inyección, la composición de polietileno también debe tener una buena capacidad de procesamiento.

Se sabe que a fin de cumplir con los requisitos contrapuestos para un material para tuberías, se pueden utilizar composiciones de polietileno bimodal. Dichas composiciones se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 739 937 y WO 02/102891. Las composiciones de polietileno bimodal descritas en estos documentos normalmente comprenden una fracción de polietileno de bajo peso molecular y una fracción de un copolímero de etileno de alto peso molecular que comprende uno o más comonómeros de alfa-olefina.

35 El objetivo de la presente invención es dar a conocer una composición de polietileno para tuberías que tiene una combinación de propiedades mejorada, en particular tiene una resistencia mejorada a la propagación de grietas de tensión y, simultáneamente, una buena estabilidad a largo plazo.

La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que el objetivo mencionado anteriormente se puede lograr mediante una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polímero con pesos moleculares distintos en la que la fracción de peso molecular elevado comprende una composición con una densidad alta en relación con su contenido de comonómero.

De acuerdo con ello, la presente invención da a conocer una composición de polietileno que comprende una resina base que comprende

- 45 (A) una fracción de homo- o de copolímero de etileno y
- (B) una fracción de copolímero de etileno que comprende al menos un comonómero de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono, en la que
 - 50 (i) la fracción (A) tiene un peso molecular promedio en peso más bajo que la fracción (B) y
 - (ii) el contenido de comonómeros y la densidad d de la resina base, que es de 949,5 kg/m³ o más baja, satisfacen la siguiente relación:

$$\text{comonómero [\%mol]} \geq -0,0612 d [\text{kg/m}^3] \text{ \%mol}/(\text{kg/m}^3) + 58,6 \text{ y}$$

- 60 (iii) la resina base comprende más del 0,5% en moles de al menos un comonómero de una alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono.

Se ha descubierto que con dichas composiciones de polietileno se pueden producir tuberías que tienen una resistencia mecánica elevada, lo que, por ejemplo, permite utilizar la tubería para el transporte de fluidos a presión, y también se pueden producir tuberías que tienen una resistencia elevada a la propagación de grietas y una excelente estabilidad a largo plazo. Además, las composiciones de polietileno también tienen una buena capacidad de procesado.

ES 2 291 798 T3

Debería indicarse que la composición de la presente invención no se caracteriza por ninguna de las características individuales definidas anteriormente, sino por su combinación. Mediante esta combinación única de características es posible obtener tuberías para presión con un rendimiento superior, en particular con respecto a la resistencia mínima requerida (MRS (minimum required strength)), capacidad de procesamiento, resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP (rapid crack propagation)), resistencia al impacto y resistencia al crecimiento lento de grietas.

La expresión peso molecular, cuando se utiliza en el presente documento, denota el peso molecular promedio en peso M_w .

La expresión “resina base” denota la totalidad de los componentes poliméricos en la composición de polietileno según la invención, que normalmente constituyen al menos el 90% en peso de la composición total. Preferentemente, la resina base está constituida por las fracciones (A) y (B), comprende opcionalmente además una fracción de prepólímero en una cantidad de hasta el 20% en peso, preferentemente hasta el 10% en peso, más preferentemente hasta el 5% en peso de la resina base total.

Además de la resina base, en la composición de polietileno pueden estar presentes aditivos habituales para su utilización con poliolefinas, tales como pigmentos (por ejemplo negro de carbono), estabilizantes (agentes antioxidantes), antiácidos y/o agentes anti-radiación UV, agentes antiestáticos y agentes de utilización (tales como agentes adyuvantes del procesamiento). Preferentemente, la cantidad de estos aditivos es del 10% en peso o menos, se prefiere más aún el 8% o menos, de la composición total.

Preferentemente, la composición comprende negro de carbono en una cantidad del 8% o menos, se prefiere más aún entre el 1 y el 4% en peso, de la composición total.

Se prefiere más aún que la cantidad de aditivos distintos del negro de carbono sea del 1% o menos, más preferentemente el 0,5% o menos.

Por lo general, una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido bajo condiciones de polimerización diferentes dando como resultado pesos moleculares (promedio en peso) diferentes para las fracciones, se conoce como “multimodal”. El prefijo “multi” se refiere al número de fracciones de polímeros diferentes del que está constituida la composición. Así, por ejemplo, una composición constituida por dos fracciones solo se denomina “bimodal”.

La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, la apariencia del gráfico de la fracción en peso del polímero como una función de su peso molecular, de dicho polietileno multimodal mostrará dos o más máximos, o al menos estará claramente ensanchada en comparación con las curvas de las fracciones individuales.

Por ejemplo, si se produce un polímero en un procedimiento secuencial multietapas, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando condiciones diferentes en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y su propio peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones están superpuestas sobre la curva de distribución de peso molecular para el polímero producto resultante total, produciendo normalmente una curva con dos o más máximos distinguibles.

En una realización preferente, la composición de polietileno tiene un índice de fluidificación por cizalladura (“shear thinning index”) $SHI_{(2,7/210)}$ de 50 o más, más preferentemente de 75 o más, aún más preferentemente de 85 o más y lo más preferentemente de 95 o más.

El SHI es la relación de la viscosidad de la composición de polietileno a diferentes esfuerzos de cizalla. En la presente invención, se utilizan los esfuerzos de cizalladura de 2,7 kPa y a 210 kPa para el cálculo del $SHI_{(2,7/210)}$, lo que puede servir como una medida de la anchura de la distribución del peso molecular.

Cuando el SHI de la composición es 50 o mayor se prefiere que el contenido de comonomero, la densidad d de la resina base y el índice de fluidificación por cizalladura SHI de la composición satisfagan la siguiente relación:

$$\text{comonomero } [\% \text{mol}] \geq -0,0612 d [\text{kg/m}^3] \% \text{mol}/(\text{kg/m}^3) + 58,5 + [(SHI/100)^3]/3,$$

si el SHI se encuentra entre 50 y 100, y es preferible que satisfaga la siguiente relación:

$$\text{comonomero } [\% \text{mol}] \geq -0,0612 d [\text{kg/m}^3] \% \text{mol}/(\text{kg/m}^3) + 58,5 + (SHI/300), \text{ preferentemente}$$

$$\text{comonomero } [\% \text{mol}] \geq -0,0612 d [\text{kg/m}^3] \% \text{mol}/(\text{kg/m}^3) + 58,5 + [(SHI/100)^2]/3,$$

si el SHI es mayor de 100.

ES 2 291 798 T3

En una realización preferente adicional, la composición de polietileno tiene una resistencia a la propagación lenta de grietas de al menos 500 h, más preferentemente 1000 h, aún más preferentemente 2000 h, aún más preferentemente 3000 h y lo más preferentemente 4000 h con una tensión circunferencial de 4,6 MPa y una presión interna de 9,2 bar a 80°C.

Además, preferentemente la composición de polietileno tiene un MFR₅ de entre 0,1 y 1,2 g/10 min, más preferentemente entre 0,2 y 1,0 g/10 min y lo más preferentemente entre 0,3 y 0,9 g/10 min.

La resina base de la composición de polietileno según la invención tiene una densidad menor de 949,5 kg/m³.

En la composición de polietileno, según la invención, preferentemente la proporción en peso de las fracciones (A):(B) en la resina base es 35:65 o mayor, es decir, es 35:65 o incluso está presente una cantidad mayor de la fracción (A), se prefiere aún más 40:60 o mayor y lo más preferido es 42:58 o mayor.

Además, preferentemente la proporción en peso de las fracciones (A):(B) en la resina base es de 60 a 40 o menor, más preferentemente es 50:50 o menor.

La resina base de la composición de polietileno preferentemente comprende al menos el 0,55% en moles, más preferentemente al menos el 0,75% en moles y aún más preferentemente al menos el 0,95% en moles de al menos un comonomero de alfa-olefina que tenga al menos 4 átomos de carbono.

La fracción (B) de la composición de polietileno preferentemente comprende al menos el 1,0% en moles, más preferentemente al menos el 1,1% en moles y aún más preferentemente al menos el 1,5% en moles de al menos un comonomero de alfa-olefina que tenga al menos 4 átomos de carbono.

El comonomero de alfa-olefina de la fracción (B) y la resina base tienen preferentemente entre 4 y 8 átomos de carbono, más preferentemente entre 6 y 8 átomos de carbono y lo más preferentemente se selecciona entre 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

Además, la resina base de la composición de polietileno tiene preferentemente una densidad de 945 kg/m³ o mayor.

El MFR₅ de la resina base de la composición de polietileno preferentemente es 1 g/10 min o menor.

La fracción (A) de la composición de polietileno tiene preferentemente una densidad de 950 kg/m³ o mayor, más preferentemente 960 kg/m³ o mayor y aún más preferentemente 968 kg/m³ o mayor.

La fracción (A) de la composición de polietileno es preferentemente un homopolímero de etileno.

El MFR₂ de la fracción (A) preferentemente es de al menos 100 g/10 min, más preferentemente al menos 200 g/10 min.

En la composición de polietileno la proporción del MFR₂ de la fracción (A) al MFR₅ de la resina base es preferentemente de 50 o mayor, más preferentemente es de entre 100 y 10000.

La composición de polietileno, según la invención, en particular cuando se utiliza para la producción de una tubería, preferentemente tiene una resistencia al impacto a 0°C de al menos 10 kJ/m², más preferentemente al menos 12 kJ/m² y en particular al menos 15 kJ/m². La resistencia al impacto se determina como Resistencia al Impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO 179.

Además, la composición de polietileno tiene una buena resistencia a la propagación rápida de grietas. Una tubería de la composición de polietileno multimodal según la presente invención preferentemente tiene un valor RCP-S4 de -1°C o menos, más preferentemente -4°C o menos y lo más preferentemente -7°C o menos.

Una tubería de presión hecha de la composición de polietileno multimodal según la presente invención tiene preferentemente una calificación de esfuerzo de diseño de al menos MRS 8,0, preferentemente MRS 10,0.

En el caso de que en el presente documento se proporcionen las características de las fracciones (A) y/o (B) de la composición de la presente invención, estos valores son válidos en general para los casos en los que se puedan medir directamente sobre la fracción respectiva, por ejemplo cuando la fracción se produce por separado o se produce en la primera etapa de un procedimiento multietapas.

No obstante, la resina base también puede producirse, y preferentemente se produce, en un procedimiento multietapas en el que, por ejemplo, las fracciones (A) y (B) se producen en etapas posteriores. En tal caso, cualquiera de las propiedades de las fracciones producidas en la segunda y en la tercera etapas (o en etapas adicionales) del procedimiento multietapas pueden inferirse a partir de los polímeros, que se producen por separado en una etapa individual mediante la aplicación de condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, temperatura, presiones parciales de los reactivos/diluyentes, medio de suspensión, tiempo de reacción idénticos) en relación con la etapa del procedimien-

to multietapas en la que se produce la fracción, y mediante la utilización de un catalizador en el que no esté presente el polímero producido anteriormente. De forma alternativa, las propiedades de las fracciones producidas en una etapa superior del procedimiento multietapas también se pueden calcular, por ejemplo de acuerdo con B. Hagström, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, August 19 to 21, 1997, 4:13 (B. Hagström, Conferencia sobre Procesamiento de Polímeros (Sociedad de Procesamiento de Polímeros), Resúmenes Extendidos y Programa Final, Gotemburgo, del 19 al 21 de Agosto, 1997, 4:13).

Así, aunque no sean medibles directamente sobre los productos del procedimiento multietapas, las propiedades de las fracciones producidas en etapas superiores de dicho procedimiento multietapas se pueden determinar mediante la aplicación de uno o de ambos procedimientos anteriores. El experto en la materia será capaz de seleccionar el procedimiento adecuado.

La composición de polietileno según la invención preferentemente se produce de forma que al menos una de las fracciones (A) y (B), preferentemente (B), se produce en una reacción en fase gaseosa.

De forma aún más preferida, una de las fracciones (A) y (B) de la composición de polietileno, preferentemente la fracción (A), se produce en una reacción llevada a cabo en una suspensión, preferentemente en un reactor de circulación y una de las fracciones (A) y (B), preferentemente la fracción (B), se produce en una reacción en fase gaseosa.

Además, la resina base de polietileno preferentemente se produce en un procedimiento multietapas. Las composiciones de polímero producidas en dicho procedimiento también se designan mezclas "*in situ*".

Un procedimiento multietapas se define para ser un procedimiento de polimerización en el que se produce un polímero que comprende dos o más fracciones mediante la producción de cada fracción o fracciones o de al menos dos fracciones de polímero en una etapa de reacción separada, normalmente con condiciones de reacción diferentes en cada etapa, en presencia del producto de reacción de la etapa anterior que comprende un catalizador de polimerización.

Por consiguiente, se prefiere que las fracciones (A) y (B) de la composición de polietileno se produzcan en etapas diferentes de un procedimiento multietapas.

Preferentemente, el procedimiento multietapas comprende al menos una etapa en fase gaseosa en la que, preferentemente, se produce la fracción (B).

De forma aún más preferida, la fracción (B) se produce en una etapa posterior en presencia de la fracción (A) que se ha producido en una etapa anterior.

Anteriormente se conoce como producir polímeros de olefina multimodales, en particular bimodales, tales como polietileno multimodal, en un procedimiento multietapas que comprende dos o más reactores conectados en serie. Como ejemplo de esta técnica anterior, se puede mencionar el documento EP 517 868, que se incorpora por tanto a modo de referencia en su totalidad, incluyendo todas sus realizaciones preferentes tal como se describe en dicha patente, como un procedimiento multietapas preferido para la producción de la composición de polietileno según la invención.

Preferentemente, las etapas principales de polimerización del procedimiento multietapas son tal como se describen en el documento EP 517 868, es decir, 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). La polimerización en suspensión preferentemente se lleva a cabo en un reactor denominado reactor de circulación. De forma aún más preferida, la etapa de polimerización en suspensión precede a la etapa de polimerización en fase gaseosa.

De forma opcional y ventajosa, las etapas principales de polimerización pueden estar precedidas por una prepolimerización, en cuyo caso se produce hasta el 20% en peso, preferentemente entre el 1 y el 10% en peso, más preferentemente entre el 1 y el 5% en peso, de la resina base total. Preferentemente el prepolímero es un homopolímero de etileno (HDPE). En la prepolimerización, preferentemente se cargan todos los catalizadores dentro del reactor de circulación y la prepolimerización se lleva a cabo como una polimerización en suspensión. Dicha prepolimerización conduce a que en los reactores que vienen a continuación se produzcan menos partículas finas y a que al final se obtenga un producto más homogéneo.

Los catalizadores de polimerización incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tales como los catalizadores Ziegler-Natta (ZN), metallocenos, no metallocenos, catalizadores de Cr, etc. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo, sobre soportes convencionales, incluyendo sílice, soportes que contienen Al y soportes basados en dicloruro de magnesio. Preferentemente el catalizador es un catalizador ZN, más preferentemente el catalizador es un catalizador ZN que no está soportado sobre sílice y lo más preferentemente es un catalizador ZN basado en $MgCl_2$.

ES 2 291 798 T3

El catalizador Ziegler-Natta además comprende preferentemente un metal del grupo 4 (numeración del grupo según el nuevo sistema de la IUPAC), preferentemente titanio, dicloruro de magnesio y aluminio.

El catalizador puede encontrarse disponible comercialmente o se puede producir de acuerdo o de forma análoga a la descrita en la bibliografía. Para la preparación del catalizador preferente utilizable en la invención se hace referencia a los documentos WO2004055068 y WO2004055069 de Borealis y al documento EP0 810 235. El contenido de estos documentos se incorpora en el presente documento en su totalidad a modo de referencia, en particular en lo que se refiere a las realizaciones generales y a todas las realizaciones preferentes de los catalizadores allí descritos, así como los procedimientos para la producción de los catalizadores. Los catalizadores Ziegler-Natta especialmente preferentes se describen en el documento EP 0 810 235.

El producto final resultante consta de una mezcla íntima de los polímeros de los dos reactores, las diferentes curvas de distribución de pesos moleculares de estos polímeros forman conjuntamente una curva de distribución de pesos moleculares que tiene un máximo ancho o dos máximos, es decir, el producto final es una mezcla de polímero bimodal.

Se prefiere que la resina base multimodal de la composición de polietileno según la invención sea una mezcla de polietileno bimodal constituida por las fracciones (A) y (B), que opcionalmente comprende además una pequeña fracción de prepolimerización en la cantidad que se describió anteriormente. También se prefiere que esta mezcla de polímero bimodal se haya producido mediante polimerización tal como se describió anteriormente, bajo diferentes condiciones de polimerización, en dos o más reactores de polimerización conectados en serie. Debido a la flexibilidad así obtenida con respecto a las condiciones de reacción, lo más preferido es que la polimerización se lleve a cabo en una combinación de reactor de circulación/reactor de fase gaseosa.

Preferentemente, las condiciones de polimerización en el procedimiento preferido de dos etapas están tan escogidas que el polímero de peso molecular comparativamente bajo que no tiene contenido de comonomero se produce en una etapa, preferentemente en la primera etapa, debido a un alto contenido de agente de transferencia de cadena (hidrógeno gaseoso), mientras que el polímero de alto peso molecular que tiene un cierto contenido de comonomero se produce en otra etapa, preferentemente en la segunda etapa. No obstante, el orden de estas etapas se puede invertir.

En la realización preferente de la polimerización en un reactor de circulación seguida de un reactor de fase gaseosa, la temperatura de polimerización en el reactor de circulación preferentemente es de entre 85 y 115°C, más preferentemente es de entre 90 y 105°C y lo más preferentemente es de entre 92 y 100°C y la temperatura en el reactor de fase gaseosa es de entre 70 y 105°C, más preferentemente es de entre 75 y 100°C y lo más preferentemente es de entre 82 y 97°C.

Según se necesite se añade a los reactores un agente de transferencia de cadena, preferentemente hidrógeno, y cuando la fracción de bajo peso molecular se produce en este reactor se añaden al reactor preferentemente entre 200 y 800 moles de H₂/kmoles de etileno, y cuando este reactor está produciendo la fracción de alto peso molecular, se añaden entre 0 y 50 moles de H₂/kmoles de etileno al reactor de fase gaseosa.

Preferentemente, la resina base de la composición de polietileno se produce con una velocidad de 5 toneladas/h, más preferentemente al menos 10 toneladas/h y lo más preferentemente al menos 15 toneladas/h.

La composición de la invención preferentemente se produce en un procedimiento que comprende una etapa de combinación, en la que la composición de la resina base, es decir la mezcla, que se obtiene típicamente del reactor en forma de un polvo de resina base, se somete a extrusión en un extrusor y a continuación se granula de una forma conocida en la técnica para formar gránulos de polímero.

Opcionalmente, durante la etapa de combinación se pueden añadir a la composición aditivos u otros componentes del polímero en la cantidad descrita anteriormente. Preferentemente, la composición de la invención obtenida a partir del reactor se combina en el extrusor junto con los aditivos de una forma conocida en la técnica.

La máquina de extrusión puede ser, por ejemplo, cualquier máquina de extrusión utilizada convencionalmente. Como ejemplo de una máquina de extrusión para la etapa de combinación de la invención pueden servir aquellas proporcionadas por Japan steel works, Kobe steel o Farrel-Pomini, por ejemplo JSW 460P.

En una realización, la etapa de extrusión se lleva a cabo utilizando velocidades de producción de al menos 400, al menos 500, al menos 1.000 kg/h en la citada etapa de combinación.

En otra realización, la etapa de combinación se puede llevar a cabo con una velocidad de producción de al menos 5 toneladas/h, preferentemente al menos 15 toneladas/h, más preferentemente al menos 20 ó 25 toneladas/h o incluso al menos 30 o más toneladas/h, tal como al menos 50, tal como entre 1-50, preferentemente entre 5-40, entre 10-50, en algunas realizaciones entre 10-25 toneladas/h.

De forma alternativa, durante la etapa de combinación se pueden desear velocidades de producción de al menos 20 toneladas/h, preferentemente al menos 25 toneladas/h, incluso al menos 30 toneladas/h, por ejemplo entre 25-40 toneladas/h.

ES 2 291 798 T3

La presente composición de polietileno multimodal de la invención permite dichas velocidades de producción dentro de la ventana de propiedades de la invención, es decir, con distintas combinaciones de propiedades de los MFR's de las fracciones y de variaciones de la resina base final, junto con una excelente homogeneidad, solo por mencionar unos pocos.

Preferentemente, en la etapa de extrusión citada, el SEI (consumo específico de energía ("specific energy input")) total de la máquina de extrusión puede ser de al menos 150, entre 150-400, entre 200-350, entre 200-300 kWh/tonelada.

Se sabe que la temperatura del polímero fundido puede variar en la máquina de extrusión, la temperatura de fusión más elevada (max) de la composición en la máquina de extrusión durante la etapa de extrusión es típicamente de más de 150°C, de forma adecuada entre 200 y 350°C, preferentemente entre 250 y 310°C, más preferentemente entre 250 y 300°C.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una composición de polietileno tal como se describió anteriormente que comprende las etapas de

i) polimerización de monómeros de etileno y, opcionalmente, de uno o más comonómeros de alfa-olefina, en presencia de un catalizador Ziegler-Natta para obtener la primera fracción de homo- o copolímero de etileno (A)

ii) polimerización de monómeros de etileno y de uno o más comonómeros de alfa-olefina, en presencia de un catalizador Ziegler-Natta para obtener la segunda fracción de copolímero de etileno (B) que tiene un peso molecular promedio más alto que la fracción (A),

en el que la segunda etapa de polimerización se lleva a cabo en presencia del producto de polimerización de la primera etapa. Todavía de forma adicional, la presente invención se refiere a un artículo, preferentemente una tubería, que comprende una composición de polietileno tal como se describió anteriormente y a la utilización de dicha composición de polietileno para la producción de un artículo, preferentemente una tubería.

Ejemplos

1. Definiciones y procedimientos de medida

a) *Peso molecular*

El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares ($MWD = M_w/M_n$ en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se mide mediante un procedimiento basado en la norma ISO 16014-4:2003. Se utiliza un instrumento Waters 150CV plus con una columna 3 x HT&E styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. El conjunto de la columna se calibró utilizando una calibración universal con estándares estrechos de PS con una MWD estrecha (la constante de Mark Howings K: $9,54 \cdot 10^{-5}$ y a: 0,725 para PS, y K: $3,92 \cdot 10^{-4}$ y a: 0,725 para PE). La proporción de M_w y M_n es una medida de la anchura de la distribución, ya que cada uno está afectado por el extremo opuesto de la "población".

b) *Densidad*

La densidad se mide de acuerdo con la norma ISO 1872, Anexo A.

c) *Flujo en Fusión ("Melt Flow Rate")/Proporción de Flujo de Fusión ("Flow Rate Ratio")*

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

La cifra del FRR (proporción de flujo de fusión) es una indicación de la distribución de peso molecular y denota la proporción del flujo a distintas cargas. Así, $FRR_{21/5}$ indica el valor de MFR_{21}/MFR_5 .

d) *Parámetros reológicos*

Los parámetros reológicos tales como el Índice de Fluidificación por Cizalladura SHI y la Viscosidad se determinan mediante la utilización de un reómetro, preferentemente un Reómetro Rheometrics Phisica MCR 300. La definición y las condiciones de medida se describen con detalle en la página 8, línea 29, hasta la página 11, línea 25 del documento WO 00/22040.

ES 2 291 798 T3

e) *Propagación rápida de grietas*

La resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP) de una tubería se determina de acuerdo con un procedimiento denominado ensayo S4 (Estado Estacionario a Pequeña Escala ("Small Scale Steady State")), que se ha desarrollado en el Imperial College, Londres y que se describe en la norma ISO 13477:1997 (E).

De acuerdo con el ensayo RCP-S4 se ensaya una tubería, que tiene una longitud axial no inferior a 7 diámetros de la tubería. El diámetro externo de la tubería es de aproximadamente 110 mm o mayor y el espesor de su pared es de aproximadamente 10 mm o mayor. Cuando se determinan las propiedades RCP de una tubería con respecto a la presente invención, el diámetro externo y el espesor de pared se han seleccionado para ser 110 mm y 10 mm, respectivamente. Si bien el exterior de la tubería se encuentra a temperatura ambiente (presión atmosférica), la tubería se encuentra sometida internamente a presión y la presión interna de la tubería se mantiene constante a una presión de 0,5 MPa. La tubería y el equipamiento que la rodea tienen la temperatura controlada por un termostato a una temperatura predeterminada. Se han montado una serie de discos sobre un eje dentro de la tubería para evitar la descompresión durante los ensayos. Se dispara un proyectil de cuchillo, con formas bien definidas, hacia la tubería cerca de su extremo en la zona denominada zona de inicio a fin de iniciar una grieta axial que corra rápidamente. La zona de inicio está dotada de un contrafuerte para evitar la deformación innecesaria de la tubería. El equipamiento de ensayo se ajusta de forma que el inicio de la grieta tiene lugar en el material implicado y se efectúan una serie de ensayos a distintas temperaturas. La longitud de la grieta axial en la zona de medida, que tiene una longitud total de 4,5 diámetros, se mide en cada prueba y se representa frente a la temperatura de ensayo fijada. Si la longitud de la grieta sobrepasa 4 diámetros, la grieta se evalúa como grieta que se propaga. Si la tubería supera el ensayo a una temperatura dada, la temperatura se disminuye sucesivamente hasta que se alcanza una temperatura en la que la tubería ya no supera el ensayo, sino que la propagación de la grieta sobrepasa 4 veces el diámetro de la tubería. La temperatura crítica (T_{crit}), es decir la temperatura de transición dúctil frágil, tal como se mide de acuerdo con la norma ISO 13477:1997 (E), es la temperatura más baja a la que la tubería supera el ensayo. Cuanto más baja sea la temperatura crítica mejor, puesto que esto da como resultado una ampliación del campo de aplicación de la tubería.

f) *Propagación lenta de grietas*

La resistencia a la propagación lenta de grietas se determina de acuerdo con la norma ISO 13479:1997 en términos del número de horas que soporta la tubería una presión determinada a una temperatura determinada antes de la rotura. En el presente documento se ha utilizado una presión de 9,2 bar para conseguir un esfuerzo objetivo de 4,6 MPa.

g) *Esfuerzo de diseño*

La calificación de esfuerzo de diseño es la tensión circunferencial a la que se diseña una tubería para resistir durante 50 años sin fallos y se determina para distintas temperaturas en términos de la Resistencia Mínima Requerida (MRS) de acuerdo con la norma ISO/TR 9080. Así, un MRS de 8,0 significa que la tubería es una tubería que soporta una tensión circunferencial nominal de 8,0 MPa durante 50 años a 20°C y de forma similar, un MRS de 10,0 significa que la tubería soporta una tensión circunferencial nominal de 10 MPa durante 50 años a 20°C.

2. *Composiciones de polietileno*

La producción de resinas base de composiciones de polietileno se llevó a cabo en una reacción multietapas que comprendía la prepolimerización en suspensión en un reactor de circulación de 50 dm³, seguida de la transferencia de la suspensión hasta un reactor de circulación de 500 dm³ en el que se mantuvo la polimerización en suspensión para producir el componente de bajo peso molecular, y una segunda polimerización en un reactor en fase gaseosa en presencia del producto del segundo reactor de circulación, para producir el comonomero que contiene el componente de alto peso molecular. En todas las composiciones producidas el comonomero fue 1-hexeno.

Como catalizador se ha utilizado un catalizador Ziegler-Natta de acuerdo con el ejemplo 1 del documento EP 0 688 794. Las condiciones de polimerización que se aplicaron se enumeran en la Tabla 1.

ES 2 291 798 T3

TABLA 1

Ejemplo	Unidades	1	(Comp. 2)	(Comp. 3)	(Comp. 4)
Prepolimerización					
Temperatura de Prepol.	°C	80	70	70	70
Prepolimerización					
Alimentación de C ₂ en la prepol.	kg/h	2			
Alimentación de H ₂ en la prepol.	g/h	1,0	5,5	5,9	5,0
Polimerización en Suspensión en Reactor de Circulación					
Temperatura de la Circulación	°C	95	95	95	95
Presión de la Circulación	bar	60	60	60	60
H ₂ /C ₂ de la Circulación	mol/kmol	402	510	640	570
MFR ₂ del Producto de la Circulación	g/10 min	296	550	1050	900
Polimerización en Fase Gaseosa/Propiedades de la Resina Base					
Temperatura del GPR (reactor de polimerización en fase gaseosa)	°C	85	85	85	85
H ₂ /C ₂	mol/kmol	6	13	19	30
C ₆ /C ₇	mol/kmol	72	32	16	15
Densidad	kg/m ³	947,5	950,3	952,6	954,9
comonómero		1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
contenido de comonómero	%p	2,8	1,4	1,0	0,6
contenido de comonómero	%mol	0,93	0,47	0,33	0,2
Proporción entre Reactores					
Proporción Prepol./Circulación/GPR	%peso	2/43/55	3/43/54	3/43/54	2/44/54
Propiedades de la Composición					
MFR ₁	g/10 min	0,33	0,20	0,17	0,25
MFR ₂	g/10 min	9,8	6,5	5,4	7,9
FRR _{21/15}		30	32,5	31,8	31,2
Densidad	kg/m ³	958,3	960,0	960,0	965,2
Contenido de negro de carbono	%p	2,3	2,3		
Ensayo con pieza entallada 9,2 bar	h	4280	523		

ES 2 291 798 T3

Ejemplo	Unidades	1	(Comp. 2)	(Comp. 3)	(Comp. 4)
Ensayo con pieza entallada 11,2 bar	h		198		
RCP-S4 / Tc	°C	-12	-26		
$\eta_{a2,7}$ kPa	kPa	204	261	294	176
SHI _(2,7/21)		101	53	54	43
CTI 5,0 MPa	h	8562	2278	180	28

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno que comprende una resina base que comprende

(A) una fracción de homo- o de copolímero de etileno y

(B) una fracción de copolímero de etileno que comprende al menos un comonómero de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono,

en la que

(i) la fracción (A) tiene un peso molecular promedio en peso más bajo que la fracción (B) y

(ii) el contenido de comonómeros y la densidad d de la resina base, que es de $949,5 \text{ kg/m}^3$ o más baja, satisfacen la siguiente relación:

$$\text{comonómero } [\% \text{mol}] \geq -0,0612 d [\text{kg/m}^3] \% \text{mol}/(\text{kg/m}^3) + 58,6$$

y

(iii) la resina base comprende más del 0,5% en moles de al menos un comonómero de una alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono.

2. Composición de polietileno, según la reivindicación 1, en la que la composición tiene un $\text{SHI}_{(2,7/210)}$ de 50 o más.

3. Composición de polietileno, según la reivindicación 2, en la que el contenido de comonómero, la densidad d de la resina base y el índice de fluidificación por cizalladura SHI de la composición satisfacen la siguiente relación:

$$\text{comonómero } [\% \text{mol}] \geq -0,0612 d [\text{kg/m}^3] \% \text{mol}/(\text{kg/m}^3) + 58,5 + [(\text{SHI}/100)^3]/3,$$

si el SHI se encuentra entre 50 y 100, y satisfacen la siguiente relación:

$$\text{comonómero } [\% \text{mol}] \geq -0,0612 d [\text{kg/m}^3] \% \text{mol}/(\text{kg/m}^3) + 58,5 + (\text{SHI}/300),$$

si el SHI es mayor de 100.

4. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición tiene una resistencia a la propagación lenta de grietas de al menos 500 h con una tensión circunferencial de $4,6 \text{ MPa}$ y una presión interna de $9,2 \text{ bar}$ a 80°C .

5. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición tiene un MFR_5 de entre 0,1 y $1,2 \text{ g/10 min}$.

6. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la proporción en peso de las fracciones (A):(B) en la resina base es 42:58 o mayor.

7. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la resina base comprende el 0,55% en moles o más de al menos un comonómero de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono.

8. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fracción (B) comprende el 1,0% en moles o más de al menos un comonómero de alfa-olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono.

9. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el comonómero de la alfa-olefina de la fracción (B) tiene entre 4 y 8 átomos de carbono.

10. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la resina base tiene un MFR_5 de 1 g/10 min o menos.

11. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fracción (A) tiene una densidad de 950 kg/m^3 o mayor.

ES 2 291 798 T3

12. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fracción (A) es un homopolímero de etileno.

5 13. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el MFR₂ de la fracción (A) es de al menos 100 g/10 min.

14. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la resina base tiene una densidad de 945 kg/m³ o mayor.

10 15. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la proporción del MFR₂ de la fracción (A) al MFR₅ de la resina base es de 50 o mayor.

16. Composición de polietileno, según la reivindicación 16, en la que la proporción del MFR₂ de la fracción (A) al MFR₅ de la resina base es de entre 100 y 10.000 g/10 min.

15 17. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la resina base se produce en una reacción multietapas.

20 18. Procedimiento para la producción de una composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas de

i) polimerización de monómeros de etileno y, opcionalmente, de uno o más comonómeros de alfa-olefina, en presencia de un catalizador Ziegler-Natta para obtener la primera fracción de homo- o copolímero de etileno (A)

25 ii) polimerización de monómeros de etileno y de uno o más comonómeros de alfa-olefina, en presencia de un catalizador Ziegler-Natta para obtener la segunda fracción de copolímero de etileno (B) que tiene un peso molecular promedio en peso más alto que la fracción (A),

30 en el que la segunda etapa de polimerización se lleva a cabo en presencia del producto de polimerización de la primera etapa.

19. Artículo que comprende una composición de polietileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

35 20. Artículo, según la reivindicación 19, en el que el artículo es una tubería.

21. Utilización de una composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, para la producción de un artículo.

40 22. Utilización, según la reivindicación 21, en la que el artículo es una tubería.

45

50

55

60

65