



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 737**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**F16L 9/12** (2006.01)

**F16L 47/00** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**B67D 5/00** (2006.01)

**B67D 1/00** (2006.01)

**B65D 65/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02751113 .8**

86 Fecha de presentación : **02.07.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1409245**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **Tubos y conductos brillantes.**

30 Prioridad: **04.07.2001 EP 12025730**  
**05.07.2001 EP 12025771**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2007**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY**  
**Zone Industrielle C**  
**7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es: **Marechal, Philippe y**  
**Maziers, Eric**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

## DESCRIPCIÓN

Tubos y conductos brillantes.

5 La presente invención se refiere a la producción de láminas, tubos de diferentes longitudes y diámetros o juntas de unión de mucho brillo y en particular a la producción de tubos y artículos huecos muy brillantes fabricados con polietileno sintetizado con metaloceno.

10 Se han diseñado diversos métodos para fabricar tubos, artículos huecos y tubos largos muy brillantes que tengan buena procesabilidad y buenas propiedades mecánicas, pero todas las mezclas y técnicas empleadas hasta la actualidad presentan diversos inconvenientes.

15 Se ha empleado el polietileno de alta densidad (HDPE) muy brillante: se caracteriza por una distribución muy estrecha de pesos moleculares, que es inferior por ejemplo a 8. La distribución de pesos moleculares puede definirse completamente mediante una curva obtenida por cromatografía de infiltración a través de gel. En general, la distribución de pesos moleculares (MWD) se define de modo más simple con un parámetro, conocido como índice de dispersión D, que es el cociente entre el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio numérico (Mn). El índice de dispersión constituye una medida de la amplitud de la distribución de pesos moleculares. Se sabe que una resina de distribución estrecha de pesos moleculares permitirá fabricar artículos de plástico de mucho brillo, pero al mismo tiempo tal resina será muy difícil de procesar y se caracterizará por propiedades mecánicas muy pobres. Se ha observado además que dichas resinas tienen propiedades mecánicas pobres, en particular, una resistencia muy baja a la rotura por estrés medioambiental (intemperie) (Modern Plastic International, agosto de 1993, p. 45).

25 El polietileno de baja densidad (LDPE) y los copolímeros de poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA) se emplean para fabricar artículos de acabado superficial muy liso y por tanto muy brillante, pero adolecen de falta de rigidez, requiriendo grosores considerables, si van a utilizarse para el transporte de líquidos a presión. Los materiales de polietileno que ofrecen mayor rigidez se caracterizan por una superficie bastante rugosa, resultante de la cristalización superficial del polímero. Los artículos fabricados con estos polímeros tienen, pues, un acabado mate.

30 La coextrusión del polietileno de alta densidad (HDPE) con una fina capa exterior de poliamida se ha utilizado para fabricar productos de mucho brillo, pero este método tiene el inconveniente grave de necesitar una capa adhesiva entre las capas de HDPE y de poliamida.

35 La coextrusión del polietileno de alta densidad y una capa exterior del polietileno de baja densidad conduce a productos de bastante brillo. Sin embargo, estos artículos tienen un tacto grasiento desagradable y tienen muy poca resistencia al rayado.

40 Como alternativa se han utilizado mezclas del polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El polietileno de baja densidad tiene una distribución ancha de pesos moleculares y presenta una buena procesabilidad, pero tiene una resistencia muy baja a la rotura por estrés medioambiental (ESCR). El polietileno lineal de baja densidad tiene una distribución muy estrecha de pesos moleculares, una sensibilidad muy alta a la fractura por fusión y es imposible de procesar solo, pero tiene una ESCR favorable. Por ello es necesario emplear mezclas con el fin de obtener las propiedades mecánicas deseadas y un procesado fácil.

45 En otro método, los artículos de plástico de mucho brillo tienen una capa interna de una poliolefina y una capa externa que lleva un componente estirénico, constituida por estireno en un 40 - 85% en peso, porcentaje referido al peso de la capa externa, tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A-1138604.

50 Las mezclas para tubos largos (pipes) de polietileno de densidad media se describen en US-A-4,374,227. Los tubos largos se componen de un polímero de etileno de alta densidad, un polímero de alquileno de baja densidad y baja presión y un concentrado de negro de humo, pero el soporte de dicho concentrado es un terpolímero de alquileno de baja densidad y baja presión. Los tubos largos fabricados con esta composición presentan una mejora en cuanto a fragilidad a bajas temperaturas y un mejor brillo.

55 Existe, pues, demanda de un método para fabricar con eficacia láminas o tubos largos o tubos o artículos huecos o juntas de unión de plástico de mucho brillo así como buena procesabilidad y buenas propiedades mecánicas.

60 Un objetivo de la presente invención es producir láminas o tubos o juntas de unión o artículos huecos de plástico que ofrezcan simultáneamente el aspecto brillante deseado y una gran rigidez.

Es también un objetivo de la presente invención el obtener láminas o tubos o juntas de unión o artículos huecos de plástico brillante con una presión de extrusión baja y buena resistencia a la flexión.

65 Otro objetivo de la presente invención es producir láminas o tubos o juntas de unión o artículos huecos de plástico de buen potencial de sellado y buena ESCR.

## ES 2 269 737 T3

Otro objetivo de la presente invención es fabricar láminas o tubos de diferentes longitudes y diámetros o artículos huecos de plástico con una alta productividad de extrusión.

Otro objetivo de la presente invención es fabricar tubos de diferentes tipos o artículos huecos que tengan una gran flexibilidad.

La presente invención láminas o tubos de diferentes tipos o juntas de unión o artículos huecos monocapa o multicapa de plástico según la reivindicación 1, cuya capa exterior está formada por polietileno producido con metaloceno, que tiene una densidad de 0,915 g/cm<sup>3</sup> a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez (melt index) MI2 de 0,5 a 2,5 g/10 min, por moldeo de extrusión-soplado y de 0,1 a 500 g/10 min, con preferencia de 0,7 a 70 g/10 min por moldeo de inyección-soplado. El sistema de catalizador metaloceno se basa en el dicloruro de etileno-bis(tetrahidroindenil)-circonio.

En esta descripción, la densidad del polietileno se mide a 23°C aplicando los procedimientos de la norma ASTM D 1505.

El índice de fluidez MI2 se mide aplicando los procedimientos de la norma ASTM D 1238 a 190°C utilizando un peso de 2,16 kg. El índice de fluidez con un peso grande, el HLMI, se mide aplicando los procedimientos de ASTM D 1238 a 190°C utilizando un peso de 21,6 kg.

Cuando se fabrican láminas o tubos de diferentes tipos multicapa de plástico, la capa exterior se fabrica con una resina de polietileno sintetizado con metaloceno, la o las capas interiores se fabrican con cualquiera de los catalizadores conocidos, por ejemplo un catalizador de cromo o de Ziegler-Natta o un catalizador metaloceno, dicho catalizador metaloceno puede ser idéntico o diferente al catalizador metaloceno empleado para fabricar la capa exterior. En ciertas aplicaciones es ventajoso fabricar ambas capas, la interior y la exterior, con un polietileno producido con metaloceno, ya sea idéntico, ya sea diferente.

Se ha publicado un gran número de sistemas de catalizador diferentes para la fabricación de polietileno, en particular del polietileno de densidad media (MDPE) y del polietileno de alta densidad (HDPE), idóneo para el moldeo por soplado. En la técnica es conocido que las propiedades físicas, en particular las propiedades mecánicas, de un producto de polietileno varían en función del sistema de catalizador empleado para fabricar el polietileno. Esto se debe a que los sistemas de catalizador diferentes tienden a producir distribuciones diferentes de pesos moleculares en el polietileno resultante.

En la técnica es conocido el uso de catalizadores basados en el cromo para polimerizar el HDPE y en particular para producir polietileno de alta densidad que tenga una gran resistencia a la rotura por estrés ambiental. Por ejemplo, en los documentos EP-A-0,291,824, EP-A-0,591,968 y US-A-5,310,834 se describen composiciones de catalizadores mixtos, que incorporan catalizadores basados en el cromo, para la polimerización del polietileno.

Como alternativa, el HDPE y el MDPE pueden fabricarse utilizando un catalizador convencional de Ziegler-Natta o un catalizador de Ziegler-Natta soportado, que tenga sitios de metaloceno, por ejemplo el descrito en EP-A-0,585,512.

El HDPE y el MDPE pueden polimerizarse también con un catalizador de metaloceno capaz de producir un distribución mono- o bi- o multimodal, ya sea en un proceso de dos pasos como el descrito por ejemplo en EP-A-0,881,237, ya sea un catalizador de sitio dual o múltiple en un solo reactor, tal como se describe por ejemplo en EP-A-0,619,325.

Existen muchos catalizadores de metaloceno ya conocidos en la técnica, que pueden representarse mediante la fórmula general:



En la que Cp es un anillo ciclopentadienilo, M es un metal de transición del grupo 4b, 5b o 6b del Sistema Periódico, R es un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un halógeno y m = 1-3, n = 0-3, q = 0-3 y la suma de m+n+q es igual al estado de oxidación del metal.



en las que (C<sub>5</sub>R'<sub>k</sub>) es un ciclopentadienilo o un ciclopentadienilo sustituido, cada R' es el mismo o diferente y es hidrógeno o un resto hidrocarbilo, por ejemplo un resto alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo o arilalquilo que tiene de

## ES 2 269 737 T3

1 a 20 átomos de carbono o dos átomos de carbono se unen para formar un anillo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, R'' es un resto alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un resto dialquil-germanio o silicio o siloxano, o una alquil-fosfina o un resto amina intercalado entre dos anillos (C<sub>5</sub>R'<sub>k</sub>), Q es un resto hidrocarbilo, por ejemplo un resto arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o aril-alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un resto hidrocarboxi que tiene 1-20 átomos de carbono o halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí, Q' es un resto alquilideno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, s es 0 ó 1, g es 0, 1 ó 2, s es 0 cuando g es 0, k es 4 cuando s es 1 y k es 5 cuando s es 0, y M tiene el significado definido antes.

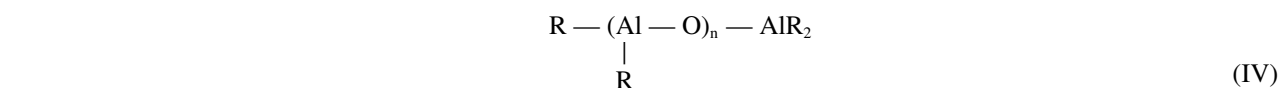
El metalloceno utilizado en la presente invención es el dicloruro de etileno-bis(tetrahidroindenil)-circonio, descrito por ejemplo en EP-A-870,048.

El metalloceno puede estar soportado con arreglo a cualquier método ya conocido de la técnica. En el caso de esté soportado, el soporte utilizado en la presente invención puede ser cualquier soporte sólido orgánico o inorgánico, en especial un soporte poroso, por ejemplo el talco, los óxidos inorgánicos y los soportes de material resinoso, por ejemplo una poliolefina. El material de soporte es con preferencia un óxido inorgánico en forma finamente dividida.

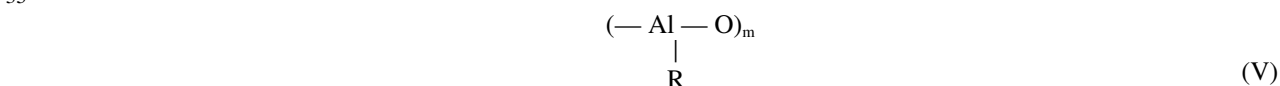
Tiene que crearse un sitio activo añadiendo un agente activador que tenga una acción ionizante.

Durante el procedimiento de polimerización se utiliza como agente activador con preferencia un alumoxano, siendo idóneo cualquier alumoxano ya conocido de la técnica.

Los alumoxanos preferidos contienen alquil-alumoxanos oligoméricos, lineales y/o cíclicos, representados mediante la fórmula:



en el caso de alumoxanos oligómeros lineales y



en el caso de alumoxanos oligómeros cíclicos,

en las que n es un número de 1 a 40, con preferencia 10-20, m es 3-40, con preferencia 3-20 y R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y con preferencia el metilo.

Se emplea con preferencia el metilalumoxano.

Cuando no se emplea un alumoxano como agente activador, entonces se emplearán uno o varios aluminio-alquilo representados mediante la fórmula AlR<sub>x</sub>, en la que cada R es el mismo o diferente y se elige entre haluros o entre grupos alcoxi o alquilo que tengan de 1 a 12 átomos de carbono y x es un número de 1 a 3. Los aluminio-alquilo especialmente apropiados con los trialkil-aluminio; el más preferido es el triisobutil-aluminio (TIBAL).

El catalizador de metalloceno utilizado para fabricar un polietileno, como el necesario para fabricar láminas o tubos de diferentes tipos o artículos huecos de plástico de mucho brillo de la presente invención, puede utilizarse en una polimerización en fase gaseosa, en solución o en suspensión. El proceso de polimerización se lleva a cabo con preferencia en condiciones de polimerización en fase suspensión. La temperatura de polimerización se situará entre 20 y 125°C, con preferencia entre 60 y 105°C y la presión se situará entre 0,1 y 10 Mpa, con preferencia entre 2 y 6,5 Mpa, durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 4 horas, con preferencia entre 0,3 y 2,5 horas, con preferencia especial entre 0,5 y 1 hora.

Es preferible efectuar la reacción de polimerización en un diluyente, a una temperatura, en la que el polímero permanece en forma de sólido suspendido en el diluyente.

Se utiliza con preferencia un reactor de bucle continuo para llevar a cabo la polimerización.

Para la polimerización pueden utilizarse también reactores de múltiples bucles.

## ES 2 269 737 T3

Se controla el peso molecular promedio mediante la adición de hidrógeno durante la polimerización. Las cantidades relativas de hidrógeno y olefina cargados al reactor de polimerización se sitúan entre el 0,001 y el 15 por ciento molar de hidrógeno y entre el 99,999 y el 85 por ciento molar de olefina, porcentajes basados en el total de hidrógeno y olefina presentes; con preferencia del 0,2 al 3 por ciento molar de hidrógeno y del 99,8 al 97 por ciento molar de olefina.

La densidad del polietileno se regula a través de la cantidad de comonomero inyectado en el reactor; los ejemplos de comonomero que puede utilizarse incluyen a las n-olefinas C3-C22 y las diolefinas no conjugadas, entre ellas son preferidas las 1-olefinas, buteno, hexeno, octeno, 4-metil-penteno y similares, pero el más preferido es el hexeno.

Las densidades de los polietilenos requeridos para la fabricación de láminas, tubos, artículos huecos o tubos largos muy brillantes de la presente invención se sitúan entre 0,910 g/cm<sup>3</sup> y 0,966 g/cm<sup>3</sup> o hasta las densidades del homopolímero, con preferencia entre 0,915 g/cm<sup>3</sup> y 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

El índice de fluidez del polietileno se regula a través de la cantidad de hidrógeno inyectada en el reactor. Los índices de fluidez útiles para la presente invención se sitúan entre 0,5 y 2,5 g/10 min.

La resina de polietileno utilizada en la presente invención puede fabricarse ya sea con un catalizador metaloceno de sitio único, ya sea con un catalizador metaloceno de sitio múltiple, por lo tanto la distribución de pesos moleculares que se obtendrá será monomodal o bimodal. La distribución de pesos moleculares se sitúa entre 2 y 20, con preferencia entre 2 y 7 y con preferencia especial entre 2 y 5.

Las resinas de polietileno fabricadas con arreglo a los procesos descritos anteriormente tienen propiedades físicas que las convierten en especialmente indicadas para el uso como polietilenos de calidad para moldeo por soplado. Además se ha observado de modo sorprendente que tienen una buena procesabilidad, incluso cuando su distribución de pesos moleculares es estrecha.

Las resinas fabricadas con metaloceno de la presente invención tienen un nivel alto de ramificación de cadena larga, como indica el valor elevado de su "Dow Rheological Index" (DRI). S. Lai y col. han definido el DRI el grado, en el que la reología de los copolímeros de etileno-octeno también conocidos como ITP (Dow's Insite Technology Polyolefins) que incorporan ramificaciones de cadena larga al esqueleto del polímero se desvía de la reología de las poliolefinas lineales homogéneas convencionales, de las que se ha descrito que no poseen una ramificación de cadena larga según la siguiente ecuación normalizada:

$$\text{DRI} = (365000 (t_0/\eta_0) - 1)/10$$

en la que  $t_0$  es el tiempo de relajación característico del material y  $\eta_0$  es la viscosidad de cizallamiento cero del material (Antec '94, Dow Rheology Index (DRI) for Insite™ Technology Polyolefins (ITP): Unique structure-Processing Relationships, pp. 1814-1815). El  $t_0$  y el  $\eta_0$  se calculan por ajuste de la curva reológica por cuadrados mínimos (viscosidad del complejo frente a frecuencia) del modo descrito en USA-6114486 con la siguiente ecuación cruzada generalizada:

$$\eta = \eta_0 / (1 + (\gamma t_0)^n)$$

en la que  $n$  es exponente que caracteriza el comportamiento de adelgazamiento por cizalla del material,  $\eta$  y  $\gamma$  la viscosidad medida y los datos de velocidad de cizallamiento, respectivamente. El análisis reológico dinámico se realiza a 190°C en atmósfera de nitrógeno y la amplitud del esfuerzo es del 10%. Se anotan los resultados con arreglo a la norma ASTM D 4440.

El DRI del mPE utilizado en la presente invención es mayor que 15,73  $(\text{MI}_2)^{-0,634}$ , con preferencia mayor que 15,73  $(\text{MI}_2)^{-0,634} + 50$ , con más preferencia mayor que 15,73  $(\text{MI}_2)^{-0,634} + 100$ , todavía con más preferencia mayor que 15,73  $(\text{MI}_2)^{-0,634} + 200$ , con preferencia especial mayor que 15,73  $(\text{MI}_2)^{-0,634} + 300$ .

Se ha observado que el valor DRI es función de la temperatura a la que se realiza el análisis reológico dinámico. en esta descripción, el análisis reológico dinámico se realiza a una temperatura de 190°C.

El uso de resina fabricada con metaloceno según la presente invención permite además una reducción del grosor de pared los tubos de diferentes tipos o artículos huecos en un 5 - 10%.

Las resinas de polietileno fabricadas con metaloceno se utilizan en la presente invención para la fabricación de láminas o tubos de diferentes tipos o artículos huecos de plástico de mucho brillo. Los tubos o tubos largos o artículos

## ES 2 269 737 T3

huecos muy brillantes de la presente invención tienen con preferencia un diámetro de 0,5 a 250 mm. Dichos tubos o tubos largos se utilizan en diversas aplicaciones:

- para el transporte de alimentos líquidos, por ejemplo cerveza o leche. Las superficies interior y exterior muy brillantes y lisas impiden la incrustación de residuos y, de este modo, el desarrollo de bacterias.

- para tubos flexibles, tanto los empleados en el sector cosmético y de higiene, por ejemplo las cremas cutáneas, champú, pasta dentífrica, productos farmacéuticos, maquillaje, como los empleados para productos domésticos, por ejemplo adhesivos, cremas limpiadoras y protectoras. La superficie exterior brillante y lisa proporciona un atractivo de venta y la buena ESCR facilita su manejo y seguridad.

- para aplicaciones médicas, porque se sabe en la técnica que el polietileno fabricado con metaloceno tiene un nivel bajo de compuestos orgánicos extraíbles.

- para el uso de sustitución de los tubos de PVC, en especial en la industria alimentaria, porque tienen la rigidez exigida.

- para cintas de goteo en el transporte de agua en sistemas de drenaje, porque la caída de presión a lo largo de las tuberías se mantiene baja. La caída de presión es una función de la rugosidad superficial: cuanto más lisa es la superficie, tanto menor es la caída de presión. Esto se discute por ejemplo en el manual "Perry's Chemical Engineers' Handbook", sexta edición, coord. por R.H. Perry y D. Green, en las páginas 5-25 y 5-26.

Las láminas, tubos, artículos huecos y tubos largos pueden fabricarse por cualquier método ya conocido de la técnica:

- los tubos largos muy brillantes pueden extruirse en una línea de extrusión clásica para tubos largos.

- los tubos delgados y artículos huecos muy brillantes pueden extruirse en máquinas de soplado de lámina, que trabajan en una relación de soplado (BUR) baja o incluso inferior a 1, por ejemplo una BUR de 0,3 a 1,5.

- los tubos y artículos huecos muy brillantes pueden fabricarse también por sellado longitudinal de láminas muy brillantes.

- las juntas de unión pueden fabricarse por moldeo de inyección.

Durante la extrusión es posible incorporar un elastómero fluorado a la resina, lo cual permite trabajar a temperaturas de transformación muy bajas, entre 140 y 180°C, con preferencia en torno a 160°C. Estas temperaturas son de 30 a 40°C más bajas que la temperatura que se aplica normalmente en la transformación.

También es posible fabricar tubos o artículos huecos de plástico coextruidos, cuya capa exterior es de un polietileno fabricado con metaloceno y la capa interior es un polietileno producido por cualquier método convencional. La capa exterior representa del 5 al 14%, con preferencia en torno al 10% del grosor de pared total.

Los tubos o artículos huecos de plástico de la presente invención se caracterizan por un brillo muy elevado, que se mide por el método descrito en la norma ASTM D 2457-90 y una turbidez baja, que se mide por el método descrito en la norma ASTM D 1003-92.

La resistencia a la rotura por estrés ambiental (ESCR) se mide con arreglo al método descrito en la norma ASTM D 1693 método B con una solución de Igepal CO630 al 10%.

Además y de modo muy sorprendente, la velocidad de producción es muy alta, incluso en los casos en los que el índice de fluidez es bajo.

### Ejemplos

Se fabrican diversas resinas de polietileno, de las que se ensayan la ESCR, la rigidez, el brillo y la turbidez.

#### *Resina RI*

La resina de polietileno se obtiene por polimerización continua en un reactor con bucle de suspensión con un catalizador metaloceno soportado e ionizado, preparado en dos pasos: en primer lugar por reacción de SiO<sub>2</sub> con MAO para obtener el SiO<sub>2</sub>.MAO y después por reacción del 94% en peso del SiO<sub>2</sub>.MAO obtenido en el primer paso con un 6% en peso de dicloruro de etileno-bis-(tetrahidroindenil)-circonio. Se prepara una suspensión del catalizador seco en isobutano y se precontacta con triisobutilaluminio (TIBAL, al 10% en peso en hexano) antes de inyectarlo en el reactor. Se lleva a cabo la reacción en un reactor de bucle de suspensión a una temperatura de polimerización que se mantiene en 90°C. Las condiciones de trabajo son las siguientes:

## ES 2 269 737 T3

- TIBAL conc. (ppm): 100-200

- alimentación de iC4 (kg/h): 1940

- alimentación de C2 (kg/h): 3900

- alimentación de C6 (g/kg de C2): 22

- alimentación de H2 (g/t): 42

Los significados son: C2 es etileno, C6 es 1-hexeno, iC4 es isobutano y TIBAL es triisobutilaluminio.

### Resina R2

La resina comparativa R2 es una resina clásica de polietileno de densidad media (MDPE) fabricada con un catalizador de cromo, comercializada con el nombre de Finathène® HF513. Se fabrica con un catalizador de cromo en soporte de titanato.

Las propiedades de las dos resinas se recogen en la tabla I.

TABLA I

Resina	Densidad g/cm <sup>3</sup>	HLMI g/10'	MI2 g/10'	MWD
R1	0,934	25,1	0,96	2,6
R2	0,934	14,5	0,15	14

Se extruyen las dos resinas para producir tubos en una máquina Reifenhauer, cuyo husillo tiene un diámetro de 70 mm y la relación entre longitud y diámetro (L/D) es de 25.

Las propiedades de los tubos producidos con estas dos resinas se recogen en la tabla II.

TABLA II

	R1	R2
densidad	934 g/l	934 g/l
MWD	2,6	14
diámetro del tubo	32 mm	32 mm
grosor de pared	3 mm	3 mm
T° de extrusión	150°C	200°C

## ES 2 269 737 T3

	R1	R2
5 velocidad de giro del husillo	20 rpm	40 rpm
P de extrusión	95 bar	175 bar
10 productividad de extrusión	24,6 kg/h	46 kg/h
productividad/rpm	1,25 kg/rpm	1,12 kg/rpm
15 bar/(kg/h) <sup>a</sup>	3,8	3,8
brillo a 20°	97	79
20 brillo a 60°	78	71
brillo a 85°	17	15
25 rigidez, MPa	720	725
posibilidad de lectura a través <sup>b</sup>	fácil	muy difícil
30 ESCR	>900	>900

<sup>a</sup> La expresión “bar/(kg/h)” indica la presión específica de extrusión: disminuye a medida que aumenta la productividad debido a que los polímeros son más fluidos cuando aumenta la presión de cizallamiento. Por lo tanto, si la velocidad del husillo se pasara de 20 rpm a 40 rpm para la resina R 1 según la presente invención, con el fin de igualar la velocidad de husillo de la resina comparativa R2, entonces la presión específica de extrusión sería menor que el valor actual de 3,8 bar/(kg/h). La presión específica de extrusión disminuye también a medida que aumenta la temperatura de extrusión; por ello sería menor para la resina R1 de la presente invención si la temperatura de extrusión se elevara de 150°C a 200°C.

<sup>b</sup> La posibilidad de leer a través viene determinada por colocación de medio tubo, cortado en sentido longitudinal, sobre un texto.

Hay que señalar que la diferencia de brillo entre las dos resinas es escasa, porque las mediciones no se realizan sobre una superficie plana, sino sobre la superficie de un tubo cilíndrico. La diferencia de brillo entre las dos resinas es mayor cuando los ángulos de observación son bajos. En las figuras 1 y 2 se muestran fotografías de los tubos fabricados con resinas R1 y R2, respectivamente: se observa claramente la diferencia de brillo entre los tubos fabricados con cada una de las dos resinas.

Además, los tubos fabricados con el polietileno sintetizado con metaloceno tienen una buena distribución de grosores. Pueden fabricarse con presión de extrusión baja, la temperatura de extrusión es más baja que la de los tubos fabricados con MDPE convencional y la productividad de extrusión es muy alta.

### *Resina R3*

La resina R3 es una resina de polietileno de densidad media fabricada con dicloruro de etileno-bis(tetrahidroindenil)-circonio.

### *Resina R4*

La resina comparativa R4 es una mezcla de un 80% en peso de LDPE y un 20% en peso de LLDPE, ambos suministrados por Basell.

Se utilizan ambas resinas para fabricar tubos cosméticos que tienen un diámetro de 50 mm y un grosor de pared de 0,5 mm. Se fabrican con una boquilla de 65 mm y una holgura de boquilla de 0,8 mm con una velocidad de 1800 s-1.

Las propiedades de las resinas R3 y R4 y de los tubos fabricados con estas dos resinas se recogen en la tabla III.



# ES 2 269 737 T3

TABLA III

Resina	R3	LDPE	LLDPE	R4
Mn	32429	20610	28463	22335
Mw	84095	120688	110173	120508
MWD	2,6	5,9	3,9	5,4
densidad g/cm <sup>3</sup>	0,9289	0,9222	0,9204	0,922
MI2 g/10 min	0,8	0,277	0,936	0,309
HLMI g/10 min	25,9	18,6	24,2	15,9
Bell ESCR(10% Antarox -50°C)	sin roturas hasta 3500 h	las roturas empiezan después de 500 h	sin roturas hasta 1000 h	sin roturas hasta 1000 h
Bell ESCR (35% Antarox -70°C)	sin roturas hasta 500 h	las roturas empiezan después de 24 h	sin roturas hasta 500 h	sin roturas hasta 500 h

La turbidez es del orden del 25% en la resina R3 según la presente invención, frente al 55% de la resina comparativa R4.

REIVINDICACIONES

5 1. Tubos de diferentes tipos o artículos huecos o juntas de unión de plástico de alto brillo, que tienen por lo menos un brillo de 40 y constan de una o varias capas, **caracterizados** porque la capa exterior se fabrica con una resina de polietileno sintetizado con metaloceno que tiene una densidad entre 0,915 g/cm<sup>3</sup> y 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez MI2 entre 0,5 g/10 min y 2,5 g/10 min y **caracterizados** porque el sistema de catalizador metaloceno se basa en el componente catalizador dicloruro de etileno-bis(tetrahidroindenil)-circonio.

10 2. Los tubos de diferentes tipos o artículos huecos o juntas de unión de alto brillo de la reivindicación 1 fabricados con una sola capa de polietileno sintetizado con metaloceno.

15 3. Los tubos de diferentes tipos o artículos huecos o juntas de unión de alto brillo de la reivindicación 1 fabricados con dos o más capas, cuya capa exterior de polietileno sintetizado con metaloceno constituye del 5 al 14% del grosor de pared total.

4. Uso de los tubos y artículos huecos muy brillantes según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3 para el trasiego de productos alimentarios líquidos.

20 5. Uso según la reivindicación 4, para reducir la proliferación bacteriana.

6. Uso de los tubos y artículos huecos muy brillantes según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3 para tubos cosméticos y de higiene.

25 7. Uso de los tubos y artículos huecos muy brillantes según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3 para aplicaciones médicas.

8. Uso de los tubos y artículos huecos muy brillantes según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3 para sustituir las tuberías de PVC.

30

35

40

45

50

55

60

65

FIGURA 1

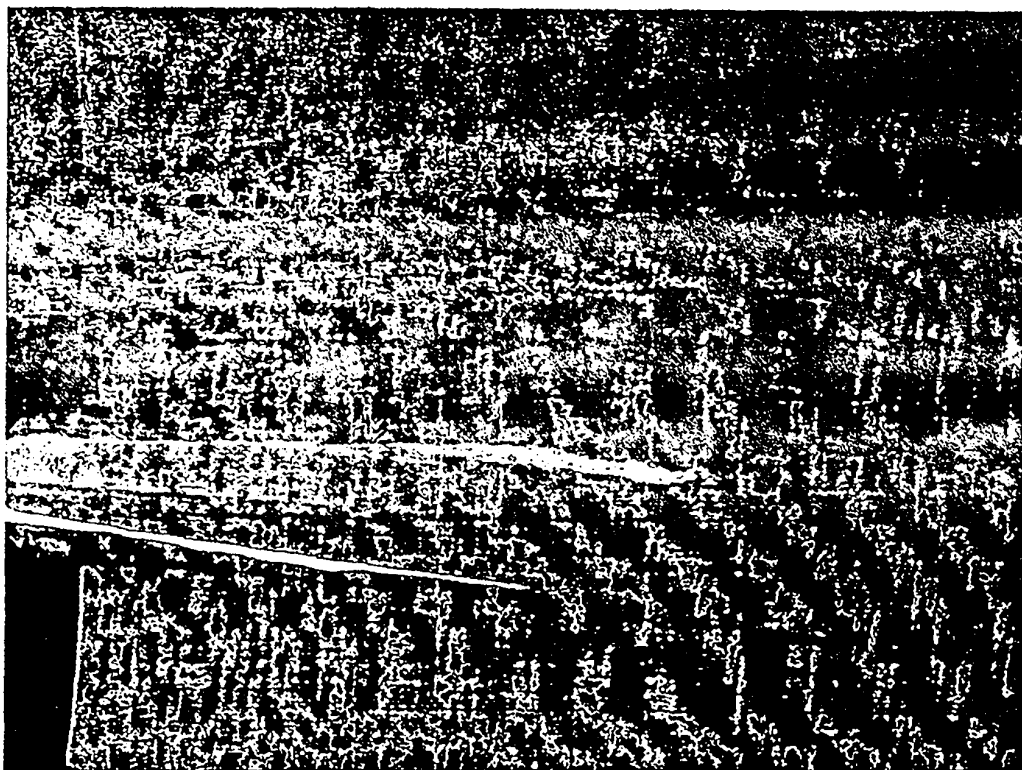


Figura 1: tubo inferior fabricado con la resina R1; tubo superior fabricado con la resina R2.

FIGURA 2

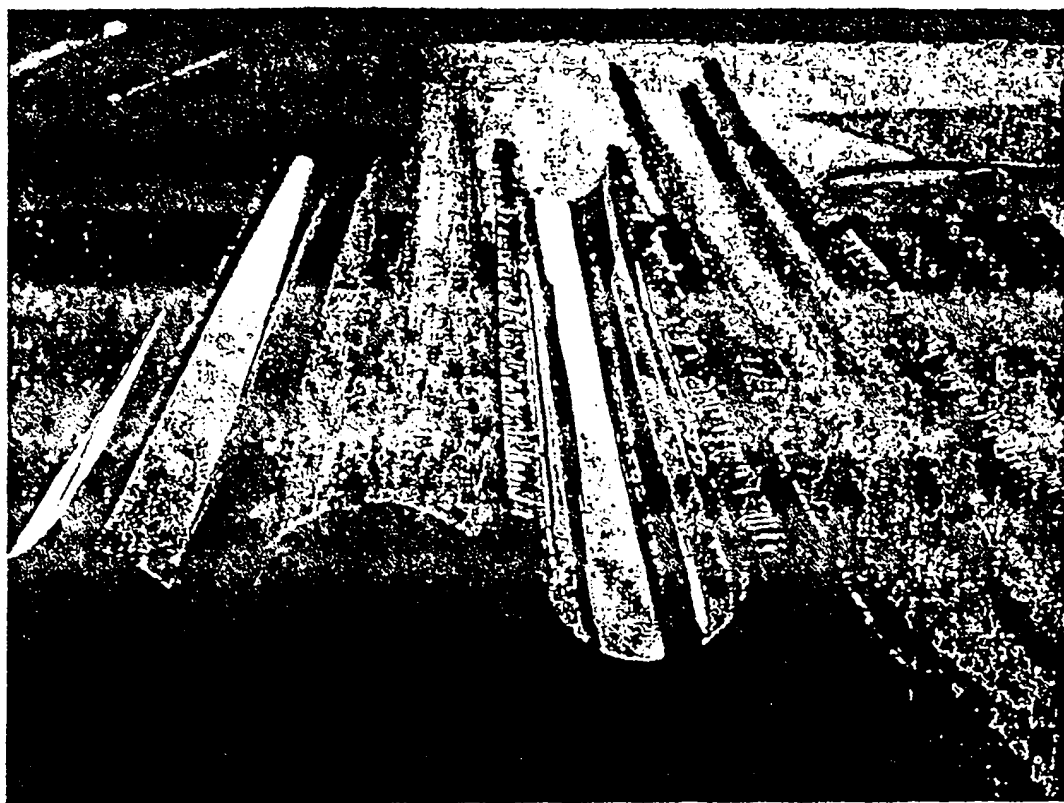


Figura 2: tubo brillante fabricado con la resina R1; tubos mate fabricados con la resina R2.