



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 639**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/16** (2006.01)

**C08L 23/04** (2006.01)

**F16L 11/00** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03731553 .8**

86 Fecha de presentación : **04.06.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1511805**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54

Título: **Composiciones poliméricas y método para preparar tuberías de ellas.**

30

Prioridad: **04.06.2002 US 386291 P**

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: **UNION CARBIDE CHEMICALS &  
PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION**  
**39 Old Ridgebury Road**  
**Danbury, Connecticut 06817-0001, US**

72

Inventor/es: **Zhou, Jimmy, Z. y**  
**Michie, William, J., Jr.**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 291 639 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas y método para preparar tuberías de ellas.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a composiciones poliméricas para tuberías y métodos para preparar las composiciones.

**Antecedentes de la invención**

10

Las tuberías de polietileno son ligeras de peso, fáciles de manejar y no se corroen. Además, su rigidez es relativamente alta de manera de manera que se pueden colocar bajo tierra, y su flexibilidad es también relativamente alta lo que les permite seguir el movimiento del suelo. Debido a estas características ventajosas, la cantidad de tuberías de polietileno utilizadas ha aumentado rápidamente en años recientes.

15

Adicionalmente a las anteriores características deseables, las tuberías de polietileno deben tener (1) una resistencia al impacto suficiente para resistir los impactos producidos durante o después de su colocación, y (2) excelente durabilidad a largo plazo bajo presión de gas o agua (específicamente, resistencia al craqueo por tensión medioambiental y resistencia a la fluencia por presión interna).

20

25

Con respecto a la durabilidad a largo plazo, las tuberías convencionales fabricadas con polietileno de alta densidad (HDPE, por sus iniciales en inglés, high density polyethylene) cumple con las normas ISO, es decir, 50 años de durabilidad a temperaturas normales con una presión interna, expresada en términos de tensión circunferencial, de aproximadamente 8 MPa. Sin embargo, estas tuberías de polietileno convencionales son todavía insuficientes, en cuanto a durabilidad a largo plazo, para usar en condiciones más severas, tales como tuberías principales de gran diámetro para distribución de gas o agua que están sometidas a altas presiones internas. Por este motivo, se utilizan en la actualidad principalmente para tuberías de ramal y similares, que tienen un diámetro pequeño.

30

La durabilidad a largo plazo de una tubería de polietileno en el campo, se considera determinada por su resistencia al crecimiento lento de grieta, es decir, la resistencia al craqueo que se produce cuando una presión interna aplicada a la tubería actúa como un esfuerzo de tracción en la dirección circunferencial sobre la tubería durante un largo período de tiempo. Por tanto, con la finalidad de mejorar la durabilidad a largo plazo de las tuberías de polietileno, es necesario mejorar la resistencia al crecimiento lento de grieta de una tubería, al igual que, su resistencia a la propagación rápida de grieta.

35

40

En aplicaciones de tuberías de plástico, el rendimiento en cuanto a la tensión circunferencial, como se explica en las normas ISO 1167 e ISO 9080, es un requisito importante. Estos procedimientos describen el comportamiento de rotura por fluencia a largo plazo de materiales plásticos mediante una metodología de extrapolación en la que, se predice la resistencia hidrostática de tuberías durante 50 años, a 20°C. Típicamente, en ensayos para determinar el rendimiento predictivo de durabilidad a largo plazo, los materiales de tuberías escogidos se someten a diferentes tensiones y se determina la vida útil a una determinada temperatura. Para extrapolaciones hasta de 50 años a 20°C, también se realizan ensayos a dos temperaturas superiores, comúnmente 60°C y 80°C. Las curvas de vida útil medidas a cada temperatura presentan un modo de fallo dúctil para que la extrapolación sea válida. Aunque a una tensión inferior, se produce modo de fallo frágil con mayor tiempo de vida, el modo de fallo frágil no se utiliza en el procedimiento de extrapolación. El modo de fallo dúctil se cita como fallo de la Etapa I y por contra, el modo de fallo frágil se cita como fallo de la Etapa II.

45

50

Las tuberías de polietileno de primera y segunda generación para distribución de agua y gas poseen valores de tensión mínima requerida (MRS, por sus iniciales en inglés minimum required strenght) para las respectivas tensiones circunferenciales de 6,3 y 8 MPa y se conocen como tuberías PE63 y PE80, respectivamente. Las tuberías de polietileno de tercera generación, que se conocen como tuberías PE100, tienen un valor MRS de 10. El valor de resistencia mínima requerida se basa en los procedimientos ISO anteriores, en los que un valor MRS de 10 significa que las tuberías fabricadas con materiales de polietileno resisten 10 MPa, a 20°C, durante 50 años, en el límite inferior de confianza de 97,5 de la curva de extrapolación de cuatro parámetros.

55

60

Otro requisito importante para el rendimiento de tuberías o material duradero, es la resistencia a la propagación rápida de grieta (RCP, por sus iniciales en inglés rapid crack propagation). La RCP de un material de tubería se mide típicamente sometiendo a ensayos tuberías extruidas según la norma ISO 13477 (el ensayo denominado S4). Se han introducido diversos ensayos a pequeña escala en la industria de tuberías de plástico, para proporcionar una medición de la resistencia de una tubería de polímero a la propagación rápida de grieta. Los ensayos a pequeña escala incluyen el ensayo invertido de Charpy y el ensayo de doble torsión a alta velocidad en plano como también ensayos de clasificación, tales como el ensayo de tasa crítica de liberación de energía por deformación  $G_c$  de materiales moldeados por compresión. Una temperatura inferior de transición dúctil a frágil de un material,  $T_{db}$ , es también indicativa de su resistencia a la propagación rápida de grieta.

65

Aunque son numerosas las composiciones de tubería que se conocen y utilizan, aún continúa existiendo la necesidad de mejorar los materiales duraderos, especialmente para el servicio de transmisión y distribución de gas y agua. Preferiblemente, los materiales deben presentar propiedades mejoradas de durabilidad y tiempo de vida útil a mayores

temperaturas. En particular, aún existe la necesidad de conseguir materiales duraderos de polietileno de alta densidad con una mejor resistencia al crecimiento lento de grieta y a la propagación rápida de grieta y que mantengan al mismo tiempo un valor MRS según la norma ISO de 10.

5 La patente de EE.UU. 2001039320 describe un nuevo copolímero de etileno que se obtiene copolimerizando un etileno y al menos un comonomero seleccionado de un compuesto representado por la fórmula  $H_2C=CHR$ , en la que R es un grupo alquilo o un grupo arilo, y un dieno, mediante el procedimiento de polimerización en suspensión en presencia de un sistema catalítico sólido, que comprende un soporte, un compuesto de metal de transición y un activador, capaz de convertir el compuesto de metal de transición en un complejo de metal de transición catalíticamente activo. El copolímero producido tiene una densidad de 0,870 a 0,980 y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 3 a 10, y presenta características GPC/FT-IR y características CFC, que definen una distribución de contenido en comonomero, en la que, en un aspecto, cuanto menor sea el peso molecular de una fracción de copolímero en una distribución de peso molecular de un copolímero de etileno, menor será el contenido en comonomero de la fracción copolimérica, y en el otro aspecto, cuanto mayor sea el peso molecular de una fracción copolimérica, mayor será el contenido en comonomero de la fracción copolimérica, de manera que el copolímero de etileno presenta una alta resistencia al impacto y excelentes propiedades de resistencia al craqueo por tensión medioambiental (ESCR, por sus iniciales en inglés environmental stress cracking resistance). Además, el copolímero de etileno no contiene sustancialmente impurezas, tales como cera, gel y similares. Por tanto, el copolímero de etileno y composiciones de estas mezclas se pueden utilizar ventajosamente para la fabricación de películas, fibras, espumas o laminados, que incluyen, películas moldeadas por soplado, películas moldeadas por colada, películas laminadas, artículos moldeados por soplado, artículos moldeados por inyección, tuberías, materiales de revestimiento para cables, y similares.

La patente europea EP 0779289 describe mezclas poliméricas bimodales preparadas a partir de catalizadores Ziegler-Natta. En un primer reactor, una composición monomérica que comprende gas y opcionalmente una pequeña cantidad de hidrógeno, se pone en contacto con el catalizador para producir un polímero de peso molecular relativamente alto. El polímero de alto peso molecular se transfiere a un segundo reactor en el que la relación hidrógeno/etileno es al menos 0,9 y al menos 8,0 veces la del primer reactor, y una presión parcial de etileno de al menos 1,7 veces la del primer reactor, para producir un polímero de peso molecular relativamente bajo. La relación del polímero de alto peso molecular en la composición que sale del segundo reactor es al menos 0,35.

### Sumario de la invención

Las realizaciones de la invención abordan una o más de las necesidades descritas antes, al proporcionar una composición polimérica que incluye un componente de polietileno de bajo peso molecular (LMW, por sus iniciales en inglés low molecular weight) que tiene una densidad de 0,940 a 0,978 g/cm<sup>3</sup> y un componente de polietileno de alto peso molecular (HMW, por sus iniciales en inglés high molecular weight) que tiene una densidad de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>. La composición tiene un único pico en la curva de distribución de espesor lamelar (LTD, por sus iniciales en inglés lamellar thickness distribution) y un valor en el ensayo PENT, según el método ASTM F-1473, superior a 9.000 horas, a 80°C y 2,4 MPa, y en las que la composición polimérica tiene una densidad obtenida según el método ASTM D-1505 de 0,940 g/cm<sup>3</sup> o superior, un peso molecular de 200.000 g/mol a 350.000 g/mol y tiene un relación de fluidez en masa fundida ( $I_{21}/I_5$ ) de 15 a 40, en la que  $I_5$  se determinó según el método ASTM D-1238, Condición 190°C/5 kg y  $I_{21}$  se determinó según el método ASTM D-1238, Condición 190°C/21,6 kg.

Las realizaciones de la invención también proporcionan un método para fabricar un polímero que tiene un único pico en su curva LTD. En una realización preferida, el método es un procedimiento de doble reactor. Preferiblemente, el componente HMW se fabrica en el primer reactor y el componente LMW se fabrica en el segundo reactor. En algunas realizaciones, los métodos para fabricar composiciones poliméricas incluyen mezclar en masa fundida un polietileno HMW y un polietileno LMW, y procedimientos de un sólo reactor usando un sólo catalizador o catalizadores mezclados, capaces de producir una composición que tenga un componente LMW y un componente HMW.

Otras realizaciones proporcionan métodos para fabricar tuberías a partir de las composiciones poliméricas. Los métodos incluyen seleccionar una composición polimérica con un pico sustancialmente único en su curva LTD y extruir la composición polimérica para formar una tubería. Algunos métodos también pueden incluir métodos para fabricar las composiciones poliméricas descritas en la presente invención.

### Breve descripción de las figuras

Las Figuras 1A-1C, son gráficos de distribución de peso molecular de los polímeros bimodales según las realizaciones de la invención.

La Figura 2, es una curva LTD de una composición polimérica que muestra sustancialmente un único pico según una de las realizaciones de la invención.

La Figura 3, es una curva LTD de una composición polimérica comparativa que muestra dos picos.

## Descripción de realizaciones de la invención

Las realizaciones de la invención proporcionan un método para fabricar tuberías para la distribución de agua, petróleo o gas. El método incluye seleccionar una composición polimérica que tiene un pico sustancialmente único en una curva LTD y extruir la composición para formar una tubería.

Las realizaciones de la invención proporcionan una nueva composición de polietileno para fabricar tuberías de distribución de agua, petróleo o gas y otros productos. La nueva composición comprende un componente polimérico de etileno de bajo peso molecular (LMW) y un componente polimérico de etileno de alto peso molecular (HMW). Preferiblemente, el componente LMW y el componente HMW co-cristalizan en la composición de manera que muestran un único pico en la curva LTD. El polímero de etileno para componentes LMW y HMW pueden ser, bien homopolietileno o copolímero de etileno. Preferiblemente, ambos componentes son copolímero de etileno de la misma o de diferente composición (es decir, con el mismo o diferentes comonómeros). La bimodalidad de la distribución de peso molecular de la nueva composición se debe a la diferencia en la distribución de peso molecular entre componente LMW y componente HMW. Preferiblemente, las distribuciones de peso molecular de los componentes LMW y HMW individualmente son unimodales pero son diferentes y separadas entre sí de manera que, cuando se mezclan, la composición resultante tiene una distribución de peso molecular bimodal global.

## Definiciones

Todos los números descritos en la siguiente descripción, son valores aproximados, independientemente de si se utiliza la palabra “alrededor de” o “aproximado” en referencia a éstos. Pueden variar en 1%, 2%, 5% y a veces, 10 a 20%. Siempre que se describe un intervalo numérico con un límite inferior  $R^L$  y un límite superior  $R^U$ , cualquier número que cae dentro del intervalo se describe específicamente. En particular, se describen específicamente los siguientes números que se sitúan dentro del intervalo:  $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$ , en el que  $k$  es una variable que varía de 1% a 100% con un incremento de 1%, es decir,  $k$  es 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, o 100%. Además, cualquier intervalo numérico definido por dos números  $R$  como se definió antes también se describe específicamente.

El término “polímero” se utiliza en la presente invención para indicar un homopolímero, un copolímero, o un terpolímero. El término “polímero” como se utiliza en la presente invención incluye interpolímeros.

El término “LTD” utilizado en la presente invención se refiere a la distribución de espesor lamelar,  $L_c$ , de un polímero. Una curva LTD se refiere a un gráfico de porcentaje en peso con un espesor lamelar particular,  $L_c$ , en función del espesor lamelar  $L_c$ . Ambos términos se explican con detalle en la sección experimental. En la patente de EE.UU. n° 4.981.760 se puede encontrar información adicional.

El término “bimodal” como se utiliza en la presente invención, significa que la distribución de peso molecular (MWD, por sus iniciales en inglés molecular weight distribution) en una curva obtenida por cromatografía de permeación de gel (GPC, por sus iniciales en inglés gel permeation chromatography) presenta dos polímeros componentes, en la que un polímero componente puede incluso existir en forma de una joroba, hombro o cola con respecto a la distribución de peso molecular del otro polímero componente. Una MWD bimodal se puede deconvolucionar en dos componentes: componente LMW y componente HMW. Tras la deconvolución, se pueden obtener la anchura del pico a mitad de la altura máxima (WAHM, por sus iniciales en inglés width at half maxima) y el peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) de cada componente. Por tanto, el grado de separación (DOS, por sus iniciales en inglés degree of separation) entre los dos componentes se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$DOS = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{WAHM^H + WAHM^L}$$

en la que  $M_w^H$  y  $M_w^L$  son los respectivos pesos moleculares medios en peso de componente LMW y de componente HMW; y  $WAHM^H$  y  $WAHM^L$  son las respectivas anchuras de pico a media altura máxima de la curva de distribución de pesos moleculares deconvolucionada de componente LMW y de componente HMW. El DOS de la nueva composición es 0,01 o superior. En algunas realizaciones, el DOS es superior a 0,05, 0,1, 0,5 ó 0,8. Preferiblemente, el DOS de los componentes bimodales es al menos 1 o superior. Por ejemplo, el DOS es al menos 1,2, 1,5, 1,7, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, ó 5,0. En algunas realizaciones, el DOS está entre 5,0 y 100, entre 100 y 500, o entre 5,00 y 1.000. Se debe resaltar que el DOS puede ser cualquier número situado en el intervalo anterior. En otras realizaciones, el DOS excede 1.000.

En algunas realizaciones, la bimodalidad de las distribuciones se caracteriza por la fracción en peso del pico de mayor temperatura en los resultados de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elusión (típicamente, abreviada como “TREF” por sus iniciales en inglés temperature rising elution fractionation) como lo describe, por ejemplo, Wild *et al.*, en Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., vol. 20, p. 441 (1982), en la patente de EE.UU. 4.798.081 (Hazlitt *et al.*), o en la patente de EE.UU. 5.089.321 (Chum *et al.*). La fracción en peso correspondiente al

pico con mayor temperatura se cita como la fracción de alta densidad, puesto que contiene poca o ninguna ramificación de cadena corta. Por consiguiente, la fracción restante se cita como fracción de ramificaciones de cadena corta (SCB, por sus iniciales en inglés *short chain branching*), puesto que esta representa la fracción que contiene casi todas las ramificaciones de cadena corta inherentes al polímero. Esta fracción es también la fracción de baja densidad.

El término “unimodal” como se utiliza en la presente invención en referencia a la MWD global de los ejemplos comparativos o en referencia a MWD de un polímero componente de la composición de la invención, significa que la MWD en una curva de GPC no presenta sustancialmente múltiples polímeros componentes (es decir, no existen jorobas, hombros o cola, ni son discernibles sustancialmente en la curva de GPC). En otras palabras, el DOS es cero, o sustancialmente cerca de cero.

El término “distinto” como se utiliza en la presente invención en referencia a la distribución de peso molecular de componente LMW y de componente HMW, significa que no hay un solapamiento sustancial de las dos distribuciones de peso molecular correspondientes, en la curva de GPC resultante. Es decir, cada distribución de peso molecular es lo suficientemente estrecha y sus pesos moleculares medios en peso son lo suficientemente diferentes que la MWD de ambos componentes presentan una línea de base en su lado de alto peso molecular al igual que en su lado de bajo peso molecular. En otras palabras, el DOS es al menos 1, preferiblemente al menos 2, 4, 5, 7, 9, ó 10.

El término “un pico sustancialmente único” se utiliza en la presente invención en referencia a las curvas LTD y significa que un pico no presenta sustancialmente dos o más picos. Pero una curva con un “pico sustancialmente único” puede no seguir el patrón de una distribución Gaussiana, pudiendo ser más amplia que una distribución Gaussiana o tener un pico más plano que el de una distribución Gaussiana. Algunos picos sustancialmente únicos pueden tener una cola a cada lado del pico. En algunas realizaciones, puede ser posible representar matemáticamente un “pico sustancialmente único” de una curva LTD con dos o más componentes mediante diversos métodos. En algunas realizaciones, un “pico sustancialmente único” en una curva LTD sigue la ecuación:

$$\frac{P_H - P_L}{P_i} \times 100\% \leq 10\%$$

en la que,  $P_i$  es un punto en la curva LTD que tiene un valor de fracción en peso porcentual entre el de mayor valor de fracción en peso,  $P_H$  en la curva LTD y el punto más bajo,  $P_L$ , que tiene un valor  $L_c$  entre el valor  $L_c$  de  $P_i$  y el valor  $L_c$  de  $P_H$ , en algunos casos, esta diferencia de porcentaje es inferior a 8%, o inferior a 7%. En algunas realizaciones, un pico sustancialmente único tiene una diferencia de 5% o inferior, o de 2,5% o inferior. Obviamente que algunas realizaciones, no hay punto  $P_L$ , entre  $P_i$  y  $P_H$  de manera que la diferencia de porcentaje es cero.

#### *El componente de alto peso molecular (HMW)*

El componente HMW tiene un índice de fluidez en masa fundida  $I_2$  que varía de 0,001 a aproximadamente 1,0 gramos por 10 minutos. En algunas realizaciones el índice de fluidez en masa fundida varía de 0,01 a aproximadamente 0,2 gramos por 10 minutos. En algunas realizaciones, el índice de fluidez en masa fundida es menor que, o igual a 0,1 g/10 minutos, preferiblemente se caracteriza por tener un índice de fluidez en masa fundida  $I_2$  de 0,001 a 0,1 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,005 a 0,05 g/10 minutos, lo más preferible de 0,0085 a 0,016. El índice de fluidez ( $I_{21}$ ) puede situarse en el intervalo de 0,20 a 5,0 gramos por 10 minutos, y se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,25 a 4 gramos por 10 minutos. En algunas realizaciones, el índice de fluidez varía de 0,25 a 1,00. La relación entre los índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) del polímero puede situarse en el intervalo de 20 a 65, estando preferiblemente entre 22 y 50.

El peso molecular medio en peso  $M_w$  del componente HMW se sitúa preferiblemente en el intervalo de 100.000 a 600.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 250.000 a 500.000 g/mol, y lo más preferible en el intervalo de 260.000 a 450.000 g/mol.

La relación peso molecular medio en peso a peso molecular medio numérico  $M_w/M_n$  del componente HMW es preferiblemente relativamente baja. Es decir, preferiblemente la relación  $M_w/M_n$  del componente HMW es menor que 8, más preferiblemente menor que, o igual a 7,5, lo más preferible en el intervalo de 3 a 7, y especialmente en el intervalo de 3,5 a 6,5.

El componente HMW tiene típicamente una densidad menor que la del componente LMW. La densidad del componente HMW varía de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>. En algunas realizaciones el componente de alto peso molecular incluye un comonomero seleccionado del grupo que consiste en olefinas de  $C_4$ - $C_{10}$ . El contenido en comonomero de olefinas de  $C_4$ - $C_{10}$  varía en el intervalo de 0 a 40%.

#### *El componente de bajo peso molecular (LMW)*

El componente LMW tiene un índice de fluidez en masa fundida  $I_2$  que varía preferiblemente de 40 a 200 g/10 minutos, preferiblemente se caracteriza por tener un índice de fluidez en masa fundida  $I_2$  de 80 a 1.200 gramos por 10 minutos, más preferiblemente de 400 a 1.100 g/10 minutos. En algunas realizaciones, el índice de fluidez en masa

## ES 2 291 639 T3

fundida se sitúa en el intervalo de 500 a 1.000 gramos por 10 minutos. La relación entre índices de fluidez ( $I_{21}/I_5$ ) de este copolímero puede situarse en el intervalo de 10 a 65, y se sitúa preferiblemente en intervalo de 15 a 60, o de 20 a 50. En algunas realizaciones, la relación en masa fundida es 22 a 40.

- 5 El  $M_w$  del componente LMW es preferiblemente menor que aproximadamente 100.000. Preferiblemente, el  $M_w$  del componente LMW se sitúa en el intervalo de 10.000 a 40.000, y más preferiblemente en el intervalo de 15.000 a 35.000. En algunas realizaciones, el  $M_w$  del componente LMW varía de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 31.000. La relación  $M_w/M_n$  del componente LMW es preferiblemente inferior a 5, más preferiblemente se sitúa en el intervalo de 15 a 4,8, o de 2 a 4,6, y lo más preferible en el intervalo de 3,2 a 4,5. En algunas realizaciones, la relación
- 10  $M_w/M_n$  varía de 2,5 a 3,5, o de 2,7 a 3,1.

- El componente de LMW es típicamente el componente de mayor densidad. La densidad del copolímero se sitúa en el intervalo de 0,940 a 0,978 g/cm<sup>3</sup>, y lo más preferible en el intervalo de 0,945 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>. En algunas realizaciones, la densidad del componente LMW es de 0,955 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>. En algunas realizaciones, el componente de
- 15 alto peso molecular incluye un comonomero seleccionado del grupo que consiste en olefinas de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>. El contenido en comonomero de olefinas de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> varía en el intervalo de 0 a 40%.

### *La composición polimérica*

- 20 La mezcla o producto final puede tener un índice de fluidez en masa fundida ( $I_5$ ) situado en el intervalo de 0,01 a 2,0 gramos por 10 minutos, y preferiblemente tiene un índice de fluidez en masa fundida en el intervalo de 0,05 a 1,0 gramos por 10 minutos. En algunas realizaciones, el índice de fluidez en masa fundida  $I_5$  de la composición se sitúa en el intervalo de 0,1 a 0,5 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 0,5 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,45 g/10 min. El índice de fluidez ( $I_{21}$ ) se sitúa en el intervalo de 2 a 50 gramos por 10 minutos.
- 25 En algunas realizaciones, la mezcla tiene índice de fluidez ( $I_{21}$ ) en el intervalo de 3 a 20 gramos por 10 minutos, preferiblemente de 4 a 10 gramos por 10 min. La relación entre índices de fluidez ( $I_{21}/I_5$ ) de la mezcla se sitúa en el intervalo de 15 a 40, y está preferiblemente en el intervalo de 15 a 35, o en el intervalo de 20 a 32 gramos por 10 minutos.

- 30 El peso molecular de la mezcla se sitúa en el intervalo de 200.000 a 350.000. En algunas realizaciones, la mezcla tiene una amplia y bimodal distribución de peso molecular. La distribución de peso molecular amplia se refleja en la relación  $M_w/M_n$  de 18 a 32, preferiblemente 20 a 30. En otros casos, la distribución de peso molecular, o relación  $M_w/M_n$  de la composición es en algunos casos menor que 20, más preferiblemente menor que, o igual a 19, lo más preferible menor que, o igual a 18, especialmente menor que, o igual a 17,5 y lo más especialmente en el intervalo de 10 a 17,5.
- 35 En algunas realizaciones, la relación  $M_w/M_n$  de la composición total es menor que 16, tal como aproximadamente 5, aproximadamente 7, o aproximadamente 9.

- La composición de polietileno, también se caracteriza por tener una densidad total mayor que, o igual a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente en el intervalo de 0,940 a 0,960 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente en el intervalo de 0,944 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>.
- 40

- La relación en peso de copolímero preparado en el reactor de alto peso molecular a copolímero preparado en el reactor de bajo peso molecular, se cita como la "división" de la composición polimérica. En algunas realizaciones, la división de las composiciones poliméricas descritas en la presente invención puede situarse en el intervalo de 0,8:1 a 2,3:1, y se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,9:1 a 1,9:1. La división óptima es de 1,2:1 a 1,5:1. En algunas realizaciones, la división es de 1,5:1 a 2,0:1.
- 45

- La división se puede reflejar esencialmente en el porcentaje en peso del componente HMW y componente LMW en la composición de mezcla. El componente polimérico HMW puede estar presente en la composición en una cantidad de 0,5% en peso a 99,5% en peso, basado en el peso total del componente HMW y componente LMW. En algunas realizaciones, la composición comprende de 65 a 35 por ciento en peso, más preferiblemente de 55 a 45 por ciento en peso del componente de etileno HMW. Igualmente, la composición polimérica puede comprender de 0,5% en peso a 99,5 por ciento en peso de componente LMW basado en el peso total del componente HMW y del componente LMW. En algunas realizaciones, la nueva composición comprende de 35 a 65 por ciento en peso, preferiblemente de 45 a 55 por ciento en peso de un componente de homopolímero de etileno de alta densidad de bajo peso molecular (LMW).
- 50
- 55

- Alternativamente, la nueva composición se puede caracterizar por tener una relación  $M_{v1}/M_{v2}$  menor que, o igual a 0,8, preferiblemente menor que, o igual a 0,6, más preferiblemente menor que, o igual a 0,4, en la que  $M_{v1}$  es el peso molecular medio en viscosidad del componente de alta densidad LMW y  $M_{v2}$  es el peso molecular medio en viscosidad del componente interpolímero HMW, como se determinó utilizando el análisis ATREF-DV como se describe con detalle en solicitud de patente WO 99/14271, cuya descripción se cita en la presente invención como referencia. La solicitud de patente WO 99/14271 también describe una técnica adecuada de deconvolución para composiciones de mezclas poliméricas con múltiples componentes.
- 60

- 65 En comparación con pasadas generaciones de materiales PE-3408 según la norma industrial ASTM, las tuberías fabricadas con los polímeros descritos en la presente invención obtienen valores en el ensayo PENT preferiblemente superiores a 9.000 horas, preferiblemente superiores a 15.000 horas y 25.000 horas o más, a 2,4 MPa. Las tuberías con un valor PENT de 25.000 horas, son 250 veces más resistentes al crecimiento lento de grieta (SCG) cuando se compara

con los requisitos más rigurosos para tuberías de gas en el método ASTM D-2513. Algunas tuberías fabricadas con el polietileno descrito en la presente invención cumplen los requisitos para ser resinas PE100 con tiempos de vida útil extrapolados a 100 años y validadas por las normas ISO 9080 para tiempos de vida útil de 250 años. Tuberías con un diámetro de 260 mm fabricadas con las composiciones descritas en la presente invención también pueden tener una presión de al menos 12 bares a 0°C cuando se miden según las normas ISO 4437. Algunas tuberías también cumplen los requisitos para PE80 a 40°C, con un valor de presión 8% mayor que el PE100 tipo A según la norma ISO 4427.

Las composiciones descritas muestran propiedades mejoradas cuando se evalúa su resistencia a la propagación rápida de grieta según el ensayo S4 a pequeña escala. Algunas composiciones muestran cero, o sustancialmente cero propagación rápida de grietas a temperaturas tan bajas como de -17°C presurizadas a 10MPa. Además, cero o sustancialmente cero propagación rápida de grieta se observa a 0°C a aproximadamente 25 MPa. En algunas realizaciones, la nueva composición se caracteriza por tener una baja temperatura de transición de dúctil a frágil,  $T_{db}$ . La  $T_{db}$  se puede medir mediante el ensayo S4 y a veces se cita como la temperatura crítica en mediciones de propagación rápida de grieta. La  $T_{db}$  también se puede determinar a partir de mediciones de la tasa crítica de liberación de energía por deformación,  $G_c$  con el método Charpy. Algunas nuevas composiciones descritas en la presente invención tienen una  $T_{db}$  inferior a -20°C. Preferiblemente,  $T_{db}$  es -25°C o inferior, -30°C o inferior, o aproximadamente -40°C o inferior. Más preferiblemente,  $T_{db}$  es -45°C o inferior. En algunas realizaciones,  $T_{db}$  es -50°C, -60°C o inferior, o -80°C o inferior. Algunas composiciones poliméricas proporcionan tuberías con una temperatura crítica -17°C o inferior cuando se miden a 10 bares.

#### *Preparación del catalizador*

Los típicos sistemas catalíticos de metales de transición, los cuales se pueden utilizar para preparar la mezcla, son sistemas catalíticos basados en magnesio/titanio, los cuales se pueden ejemplificar con el sistema catalítico descrito en la patente de EE.UU. n° 4.302.565; sistemas catalíticos basados en vanadio, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. n° 4.509.842, 5.332.793, 5.342.907 y 5.410.003; un sistema catalítico basado en cromo, tal como el descrito en la patente de EE.UU. n° 4.101.445; y un sistema catalítico de metaloceno, tal como los descritos en las patentes de EE.UU. n° 4.937.299, 5.317.036 y 5.527.752. También son útiles los sistemas catalíticos que utilizan óxidos de cromo o de molibdeno sobre soportes de sílice-alúmina. Los sistemas catalíticos preferidos para preparar los componentes de la mezcla de la presente invención, son los sistemas catalíticos Ziegler-Natta y sistemas catalíticos de metalocenos.

En algunas realizaciones, los catalizadores preferidos utilizados en el procedimiento de preparación de las composiciones de la presente invención son del tipo de magnesio/titanio. En particular, para las presentes polimerizaciones en fase gaseosa, el catalizador se prepara a partir de un precursor que comprende cloruros de magnesio y titanio en un disolvente donador de electrones. Esta solución se deposita con frecuencia, bien sobre un soporte catalítico poroso, o se le añade una carga, lo cual, tras secado por pulverización, proporciona una resistencia mecánica adicional a las partículas. Las partículas sólidas obtenidas por cualquiera de los dos métodos de soporte se suspenden con frecuencia en un diluyente produciendo una mezcla de alta viscosidad, la cual se utiliza luego como precursor catalítico. Ejemplos de tipos de catalizadores se describen en las patentes de EE.UU. 6.187.866 y 5.290.745. También se pueden utilizar sistemas catalíticos precipitados/cristalizados, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. 6.511.935 y 6.248.831.

El término "precursor catalítico" como se utiliza en la presente invención, significa una mezcla que comprende compuestos de titanio y magnesio y un donador de electrones base de Lewis. Preferiblemente, el precursor catalítico tiene la fórmula  $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$ , en la que R es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono o COR' en la que R' es un radical de hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR es el mismo o diferente; X es independientemente cloro, bromo o yodo; ED es un donador de electrones, d es 0,5 a 56; e es 0,1 o 2; f es 2 a 116; y g es >2 hasta  $1,5*d+3$ . Se prepara a partir de un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y un donador de electrones.

El donador de electrones es una base orgánica de Lewis, líquida a temperaturas en el intervalo de 0°C a aproximadamente 200°C a cuya temperatura los compuestos de magnesio y titanio son solubles. Los compuestos donadores de electrones también se citan a veces como bases de Lewis. El donador de electrones puede ser un alquil-éster de un ácido carboxílico alifático o aromático, una cetona alifática, una amina alifática, un alcohol alifático, un alquil o cicloalquil-éter, o sus mezclas, teniendo cada donador de electrones de 2 a 20 átomos de carbono. Entre estos donadores de electrones los preferidos son alquil y cicloalquil-éteres que tienen de 2 a 20 átomos de carbono; dialquil, diaril y alquilaril-cetonas que tienen 3 a 20 átomos de carbono; y alquil, alcoxi y alquilalcoxi-ésteres del ácido alquil y aril-carboxílico que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. El donador de electrones más preferido es tetrahidrofurano. Otros ejemplos de donadores de electrones adecuados son metil-formato, etil-acetato, butil-acetato, etil-éter, dioxano, di-n-propil-éter, dibutil-éter, etanol, butanol-1, etil-formato, metil-acetato, etil-anisato, etilen-carbonato y etil-propionato.

Aunque inicialmente se puede utilizar un gran exceso de donador de electrones para producir el producto de reacción entre compuesto de titanio y donador de electrones, el precursor catalítico final contiene 1 a 20 moles de donador de electrones por mol de compuesto de titanio y preferiblemente, 1 a 10 moles de donador de electrones por mol de compuesto de titanio.

Puesto que el catalizador actúa como compuesto molde para el crecimiento del polímero, es esencial convertir el precursor catalítico en sólido. Es que también el sólido resultante tiene el tamaño de partículas y forma apropiados

## ES 2 291 639 T3

para producir partículas poliméricas con distribución de tamaño relativamente estrecha, baja cantidad de partículas finas y buenas características de fluidización. Aunque con esta solución compuesta por base de Lewis, magnesio y titanio se puede impregnar un soporte poroso y secar hasta formar un catalizador sólido, se prefiere que la solución se convierta en un catalizador sólido mediante secado por pulverización. Cada uno de estos métodos forma por tanto un “precursor catalítico soportado”.

Los productos catalíticos secados por pulverización a continuación se introducen preferentemente en una suspensión de aceite mineral. La viscosidad del diluyente hidrocarbonado en suspensión es lo suficientemente baja como para que la suspensión se pueda bombear convenientemente a través de un aparato de pre-activación y eventualmente al reactor de polimerización. El catalizador se alimenta utilizando un alimentador catalítico de suspensión. Una bomba de cavidad progresiva, tal como una bomba Moyno se utiliza típicamente en sistemas de reacción comerciales mientras que, una bomba de jeringa con doble pistón se utiliza típicamente en sistemas de reacción a escala de planta piloto, en las que los caudales de catalizador son  $\leq 10 \text{ cm}^3/\text{hora}$  de suspensión.

Un cocatalizador, o activador también se alimenta al reactor para efectuar la polimerización. La activación completa por cocatalizador adicional se necesita para lograr una completa actividad. La activación completa normalmente ocurre en el reactor de polimerización aunque también se pueden utilizar las técnicas descritas en la patente europea EP 1200483.

Los cocatalizadores, los cuales se utilizan convencionalmente como agentes reductores, se componen de compuestos de aluminio, pero también son posibles los compuestos de litio, sodio y potasio, metales alcalino-térreos, al igual que, compuestos de otros metales de tierra diferentes al aluminio. Los compuestos son usualmente compuestos de hidruro, organometálicos o haluro. Butil-litio y dibutil-magnesio son ejemplos de compuestos útiles diferentes al aluminio.

Un compuesto activador, el cual se utiliza generalmente con cualquiera de los precursores catalíticos basados en titanio, pueden tener la fórmula  $\text{AlR}_a\text{X}_b\text{H}_c$ , en la que X es independientemente cloro, bromo o yodo, o OR'; cada R o R' es independientemente un radical de hidrocarburo alifático saturado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; b es 0 a 1,5; c es 0 o 1; y  $a+b+c=3$ . Los activadores preferidos incluyen mono- y dicloruros de alquil-aluminio, en los que cada radical alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono y los trialquil-aluminios. Son ejemplos el cloruro de dietil-aluminio y tri-n-hexil-aluminio. Se utilizan 0,10 a 10 moles, y preferiblemente aproximadamente 0,15 a aproximadamente 2,5 moles de activador por mol de donador de electrones. La relación en moles de activador a titanio se sitúa en el intervalo de 1:1 a 10:1, y preferiblemente se sitúa en el intervalo de 2:1 a 5:1.

El hidrocarbilo-aluminio se puede representar mediante la fórmula  $\text{R}_3\text{Al}$  o  $\text{R}_2\text{AlX}$ , en la que R es independientemente alquilo, cicloalquilo, arilo o hidrógeno; al menos una R es hidrocarbilo; se pueden unir dos o tres radicales R para formar una estructura heterocíclica. Cada R, la cual es un radical hidrocarbilo, puede tener 1 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente tiene 1 a 10 átomos de carbono. X es un halógeno, preferiblemente cloro, bromo o yodo. Ejemplos de compuestos de hidrocarbilo-aluminio son los siguientes: triisobutil-aluminio, tri-n-hexilaluminio, hidruro de diisobutil-aluminio, hidruro de dihexil-aluminio, diisobutilhexil-aluminio, isobutil-diexil-aluminio, trimetil-aluminio, trietil-aluminio, tripropil-aluminio, triisopropil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, trioctil-aluminio, tridecil-aluminio, tridodecil-aluminio, tribencil-aluminio, trifenil-aluminio, trinaftil-aluminio, tritolil-aluminio, cloruro de dibutil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, y sesquicloruro de etil-aluminio. Los compuestos cocatalizadores también pueden servir como activadores y modificadores.

Se pueden añadir activadores a los precursores, bien antes y/o durante la polimerización. En un procedimiento, el precursor se activa totalmente antes de la polimerización. En otro procedimiento, el precursor se activa parcialmente antes de la polimerización, y la activación se completa en el reactor. Cuando se utiliza un modificador en lugar de un activador, los modificadores se disuelven usualmente en un disolvente orgánico, tal como isopentano y, cuando se utiliza un soporte, se impregna el soporte siguiendo la impregnación del complejo o compuesto de titanio, tras la cual se seca el precursor catalítico soportado. De otro modo, la solución modificadora se añade sola directamente al reactor. Los modificadores son similares a los cocatalizadores en estructura química y función con respecto a los activadores. Para ejemplos, véase, la patente de EE.UU. n° 5.106.926. El cocatalizador preferiblemente se añade puro separadamente, o como una solución en un disolvente inerte, tal como isopentano, al reactor de polimerización, al mismo tiempo que, se inicia el flujo de etileno.

En las realizaciones que utilizan soporte, el precursor es soportado sobre un soporte de óxido inorgánico, tal como sílice, fosfato de aluminio, alúmina, mezclas de sílice y alúmina, sílice que ha sido modificada con un compuesto de organoaluminio, tal como trietil-aluminio, y sílice modificada con dietil-cinc. En algunas realizaciones, la sílice es un soporte preferido. Un soporte típico es un material sólido, en partículas y poroso esencialmente inerte a la polimerización. Se utiliza como polvo seco con un tamaño medio de partículas de 10 a  $250 \mu\text{m}$  (micrómetros) y preferiblemente, 30 a  $100 \mu\text{m}$  (micrómetros), un área específica de al menos 200 metros cuadrados por gramo y preferiblemente al menos 250 metros cuadrados por gramo; y un tamaño de poros de al menos 10 nm (100 Angstroms) y preferiblemente al menos 20 nm (200 Angstroms). Generalmente, la cantidad de soporte utilizada es la que proporcione 0,1 a 1,0 milimoles de titanio por gramo de soporte y preferiblemente 0,4 a 0,9 milimoles de titanio por gramo de soporte. La impregnación de los precursores catalíticos antes mencionados sobre un soporte de sílice, se puede lograr mezclando el precursor y gel de sílice en el disolvente donador de electrones u otro disolvente, seguido de la separación del disolvente a presión reducida. Cuando no se desea un soporte, se puede utilizar el precursor catalítico en forma líquida.



## Polimerización

La nueva composición se puede preparar mediante una variedad de métodos. Por ejemplo, se puede preparar uniendo o mezclando un componente de polietileno LMW y un componente polimérico HMW, o mezclando en fundido los componentes individuales fundidos. Alternativamente, se puede preparar *in situ*, en uno o más reactores de polimerización.

En una configuración de doble reactor preferida del procedimiento de la presente invención, el precursor catalítico y el cocatalizador se introducen en el primer reactor y la mezcla de polimerización se transfiere al segundo reactor para posterior polimerización. En lo que respecta al sistema catalítico se añade, si se desea, sólo cocatalizador al segundo reactor desde una fuente externa. Opcionalmente, el precursor catalítico se puede activar parcialmente antes de añadirlo al reactor, seguido de posterior activación en el reactor por el cocatalizador.

En la configuración de doble reactor preferida, en el primer reactor se prepara un copolímero de peso molecular relativamente alto (bajo índice de fluidez en masa fundida). Alternativamente, el copolímero de bajo peso molecular se puede preparar en el primer reactor y el copolímero de alto peso molecular se puede preparar en el segundo reactor. Para los propósitos de la presente invención, el reactor en el que las condiciones conducen a la preparación de un polímero de alto peso molecular se conoce como “el reactor de alto peso molecular”. Alternativamente, el reactor en el que las condiciones conducen a la preparación de un polímero de bajo peso molecular se conoce como “el reactor de bajo peso molecular”. Independientemente de cual componente se prepara primero, la mezcla de polímero y un catalizador activo se transfiere preferiblemente desde el primer reactor al segundo reactor, a través de un dispositivo de interconexión que utiliza nitrógeno o gas de reciclo del segundo reactor como medio de transferencia.

Un particular procedimiento, incluye poner en contacto al menos una composición catalítica con al menos una mezcla de etileno y alfa-olefina, en condiciones de polimerización en un sistema de reactor para formar una mezcla, que comprende un componente polimérico de etileno y alfa-olefina de alto peso molecular (HMW) y un componente polimérico de etileno y alfa-olefina de bajo peso molecular (LMW) en el sistema de reactor, en el que la mezcla presenta un sólo pico en la curva distribución de espesor lamelar (LTD), en el que se pone en contacto al menos una composición catalítica con al menos una mezcla de etileno y alfa-olefina, que incluye poner en contacto un precursor catalítico, un cocatalizador, y una primera composición de etileno y alfa-olefina gaseosa en el primer reactor para formar el componente polimérico HMW y poner en contacto una segunda composición de etileno y alfa-olefina gaseosa con el componente de polietileno de alto peso molecular HMW en un segundo reactor. En una realización particular de dicho procedimiento, la primera composición gaseosa comprende: i) una relación en moles de alfa-olefina a etileno de aproximadamente 0,02:1 a 0,35:1; y ii) una relación en moles de hidrógeno a etileno de aproximadamente 0:1 a 0,2:1 y en la que la segunda composición gaseosa comprende: i) una relación en moles de alfa-olefina a etileno de aproximadamente 0:1 a 0,42:1; y ii) una relación en moles de hidrógeno a etileno de aproximadamente 0:1 a 2,2:1, en la que la relación peso del polímero HMW a peso del polímero LMW se sitúa en el intervalo de 30:70 a 70:30.

La polimerización en cada reactor se realiza en fase gaseosa utilizando un procedimiento continuo de lecho fluidizado. En un típico reactor de lecho fluidizado, el lecho está formado usualmente de la misma resina en gránulos que se va a producir en el reactor. De ahí, que durante el curso de la polimerización el lecho comprenda partículas poliméricas formadas, partículas poliméricas en crecimiento, y partículas catalíticas fluidizadas por polimerización y componentes gaseosos modificantes introducidos a un caudal o velocidad suficiente como para causar que las partículas se separen y actúen como un fluido. El gas fluidizante está compuesto por la alimentación inicial, alimentación de reposición, y gas de ciclo (reciclo), es decir, comonomeros y, si se desea, modificadores y/o un gas portador inerte.

Un típico sistema de lecho fluidizado incluye un recipiente de reacción, un lecho, una placa de distribución de gas, tubería de entrada y de salida, un compresor, un enfriador de gas de ciclo, y un sistema de descarga de producto. En el recipiente, por encima del lecho, hay una zona de reducción de velocidad, y en el lecho, una zona de reacción. Ambas están por encima de la placa de distribución de gas. Un típico reactor de lecho fluidizado también se describe en la patente de EE.UU. nº 4.482.687.

Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno, otras alfa-olefinas gaseosas e hidrógeno, cuando se utilizan, se alimentan preferiblemente a la tubería de reciclo del reactor, al igual que, alfa-olefinas líquidas y solución de cocatalizador. Opcionalmente, el cocatalizador líquido se puede alimentar directamente al lecho fluidizado. El precursor catalítico parcialmente activado, se inyecta preferiblemente en el lecho fluidizado como una suspensión en aceite mineral. Los cocatalizadores completan generalmente la activación en los reactores. La composición del producto se puede variar cambiando la relación en moles de los monómeros introducidos en el lecho fluidizado. El producto se descarga continuamente del reactor en forma de gránulos o partículas conforme sube el nivel del lecho con la polimerización. La velocidad de producción, se controla ajustando la velocidad de alimentación de catalizador y/o las presiones parciales del etileno en ambos reactores.

Un modo preferido, es tomar cantidades en lotes de producto del primer reactor, y transferirlas al segundo reactor utilizando la presión diferencial generada por el sistema de compresión de gas de reciclo. Es particularmente útil, un sistema similar al que se describe en la patente de EE.UU. nº 4.621.952.

La presión es aproximadamente la misma, tanto en el primer reactor como en el segundo. Dependiendo del método específico utilizado para transferir la mezcla de polímero y catalizador desde el primer reactor al segundo reactor,

la presión del segundo reactor puede ser, bien mayor que, o algo menor que, la del primer reactor. Si la presión del segundo reactor es menor, este diferencial de presión se puede utilizar para facilitar la transferencia de la mezcla de polímero y catalizador, desde el Reactor 1 al Reactor 2. Si la presión del segundo reactor es mayor, este diferencial de presión en el compresor de gas de ciclo se puede utilizar como fuerza para mover el polímero. La presión, es decir, la presión total en cualquiera de los dos reactores, puede estar en el intervalo de 1,4 a 3,5 MPa y se encuentra preferiblemente en el intervalo 1,96 a 3,15 MPa. La presión parcial del etileno, en el primer reactor se puede situar en el intervalo de 0,07 a 1,05 MPa y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,14 a 0,56 MPa y se encuentra más preferiblemente en el intervalo de 0,175 a 0,42 MPa. La presión parcial del etileno en el segundo reactor se ajusta, según la cantidad de copolímero que se desea producir en este reactor para lograr la división mencionada antes. Se ha de resaltar que el aumento de la presión parcial del etileno en el primer reactor, ocasiona un aumento de la presión parcial del etileno en el segundo reactor. El equilibrio de la presión total lo proporciona una alfa-olefina diferente al etileno y un gas inerte como el nitrógeno. Otros hidrocarburos inertes, tales como un agente condensante inducido, por ejemplo, isopentano, hexano, también contribuyen a la presión global en el reactor según sus presiones de fases de vapor, bajo la temperatura y presión presente en el reactor.

La relación en moles hidrógeno a etileno, se puede ajustar para controlar los pesos moleculares medios en peso. Las alfa-olefinas (diferentes al etileno) pueden estar presentes en una cantidad total de hasta 15 por ciento en peso del copolímero, y si se utilizan, se incluyen preferiblemente en el copolímero en una cantidad total de 0,5 a 10 por ciento en peso, o más preferiblemente de 0,8 a 4 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero.

El tiempo de residencia de la mezcla de reactantes, incluyendo reactantes gaseosos y líquidos, catalizador y resina en cada lecho fluidizado puede situarse en el intervalo de 1 a 12 horas y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5 horas.

Los reactores se pueden operar, si se desea, en el modo de condensación. El modo de condensación se describe en las patentes de EE.UU. n° 4.543.399, 4.588.790 y 5.352.749.

Aunque, la mezcla de polietileno de la presente invención se produce preferiblemente en la fase gaseosa mediante diversos procedimientos a baja presión, la mezcla también se puede producir en la fase líquida en soluciones o suspensiones mediante técnicas convencionales, de nuevo a baja presión. Los procedimientos a bajas presiones se llevan a cabo típicamente a presiones inferiores a 7 MPa, mientras que los procedimientos a altas presiones se llevan a cabo típicamente a presiones superiores a 105 MPa.

#### *En el reactor de alto peso molecular*

Las temperaturas de funcionamiento preferidas varían dependiendo de la densidad deseada, es decir, a menores temperaturas menores densidades y a mayores temperaturas mayores densidades. La temperatura de funcionamiento varía de 70°C a 110°C. La relación en moles de alfa-olefina a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de 0,01:1 a 0,8:1, y está preferiblemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,35:1. La relación en moles de hidrógeno (si se utiliza) a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de 0,001:1 a 0,3:1, preferiblemente en el intervalo de 0,01:1 a 0,2:1.

#### *En el reactor de bajo peso molecular*

La temperatura de funcionamiento se sitúa generalmente en el intervalo de 70°C a 110°C. La temperatura de funcionamiento se varía preferiblemente, según la densidad deseada para evitar que se pegue el producto al reactor. La relación en moles de alfa-olefina a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de 0,0005:1 a 0,6:1, preferiblemente en el intervalo de 0,001:1 a 0,10:1. La relación en moles de hidrógeno (opcional) a etileno puede estar en el intervalo de 0,01:1 a 3:1, y está preferiblemente en el intervalo de 0,5:1 a 2,2:1.

Algunas mezclas se preparan en un sólo reactor utilizando un catalizador mixto. En dichos sistemas catalíticos mixtos, la composición catalítica puede incluir una combinación de dos o más catalizadores Ziegler-Natta, dos o más catalizadores basados en metalocenos, tales como los que se describen en las patentes de EE.UU. n° 4.937.299, 5.317.036 y 5.527.752, o una combinación de catalizadores Ziegler-Natta y de metalocenos. En algunas realizaciones, se puede utilizar un catalizador de metaloceno de doble centro activo.

#### *Artículos fabricados*

La nueva composición es particularmente útil para fabricar tuberías de transmisión o distribución de agua y gases, especialmente tuberías que exceden sustancialmente el valor de rendimiento de PE100. En otras palabras, la nueva composición se puede utilizar para aumentar la vida útil de tuberías. Dichas tuberías se pueden formar por extrusión de las composiciones descritas en la presente invención, mediante cualquier método conveniente. Las patentes de EE.UU. n° 6.204.349, 6.191.227, 5.908.679, 5.683.767, 5.417.561 y 5.290.498 describen diversas tuberías y métodos para fabricar tuberías que se pueden utilizar en realizaciones de la invención.

Otros artículos útiles se pueden fabricar con las nuevas composiciones descritas en la presente invención. Por ejemplo, se pueden utilizar operaciones de moldeo para formar artículos o partes fabricados útiles con las composiciones descritas en la presente invención, que incluyen diversos procedimientos de moldeo por inyección (por ejemplo, el descrito en "Modern Plastics Encyclopedia/89", publicado a mediados de Octubre 1988, volumen 65, número 11, pp.

264-268, "Introduction to Injection Molding" de H. Randall Parker y en pp. 270-271 de "Injection Molding Thermoplastics", de Michael W. Green) y procedimientos de moldeo por soplado (por ejemplo, el descrito en "Modern Plastics Encyclopedia/89", publicado a mediados de Octubre 1988, volumen 65, número 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" de Christopher Irving), extrusión de perfil (es decir, para tuberías), calandreo, pultrusión y similares. Los artículos moldeados por rotación también se pueden beneficiar de las nuevas composiciones descritas en la presente invención. Las técnicas de moldeo por rotación también son bien conocidas por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, las descritas en "Modern Plastics Encyclopedia/89", publicado a mediados de Octubre 1988, volumen 65, número 11, pp. 296-301, "Rotational Molding" de R. L. Fair.

Fibras (por ejemplo, fibras cortadas, fibras sopladas o fibras de fijación continua (utilizando, por ejemplo, sistemas como los descritos en las patentes de EE.UU. n° 4.340.563, 4.663.220, 4.668.566 o 4.322.027) y fibras hiladas de gel (por ejemplo, según el sistema descrito en la patente de EE.UU. n° 4.413.110), tanto telas tejidas como sin tejer (por ejemplo, telas sin tejer descritas en la patente de EE.UU. n° 3.485.706) o estructuras fabricadas con dichas fibras (incluyendo, por ejemplo, mezclas de estas fibras con otras fibras, tales como, PET o algodón)) también se pueden fabricar con las nuevas composiciones de la presente invención.

Películas y estructuras de películas también se pueden fabricar con las nuevas composiciones de la presente invención, usando técnicas convencionales de fabricación de películas por soplado u otros procedimientos de orientación biaxial, tales como marco de estiramiento con enganches y procedimiento de doble burbuja.

Procedimientos convencionales para fabricar películas sopladas en caliente se describen, por ejemplo, en "The Encyclopedia of Chemical Technology", de Kirk-Othmer, tercera edición, editorial John Wiley & Sons, New York, 1981, vol. 16, pp. 416-417 y vol. 18, pp. 191-192. Procedimientos para la fabricación de películas con orientación biaxial, tal como se describe en un procedimiento de "doble burbuja" en la patente de EE.UU. n° 3.456.044 (Pahlke) y en los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. n° 4.352.849 (Mueller), la patente de EE.UU. n° 4.597.920 (Golike), la patente de EE.UU. n° 4.820.557 (Warren), la patente de EE.UU. n° 4.837.084 (Warren), la patente de EE.UU. n° 4.865.902 (Golike *et al.*), la patente de EE.UU. n° 4.927.708 (Herran *et al.*), la patente de EE.UU. n° 4.952.451 (Mueller), la patente de EE.UU. n° 4.963.419 (Lustig *et al.*) y la patente de EE.UU. n° 3.059.481 (Lustig *et al.*) también se pueden utilizar para fabricar estructuras de películas a partir de las composiciones nuevas descritas en la presente invención. Las estructuras de películas también se pueden fabricar como se describe en la técnica de marco de estiramiento, tal como la que se utiliza para polipropileno orientado.

Otras técnicas de fabricación de películas multicapa en aplicaciones para envasado de alimentos se describen en "Packaging Foods with Plastics" de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1991), pp. 19-27 y en "Coextrusion Basics" de Thomas I. Butler, *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties*, pp. 31-80 (publicado por TAPPI Press (1992)).

Las películas pueden ser mono capa o multicapa. La película fabricada con las nuevas composiciones también se pueden coextruir con la(s) otra(s) capa(s) o la película se puede laminar en otra(s) capa(s) en una operación secundaria, tal como la descrita en "Packaging Foods with Plastics" de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1991), o la descrita en "Coextrusion for Barrier Packaging" de W. J. Schrenk y C. R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, junio 15-17 (1981), pp. 211-229. Si una película monocapa se produce vía película tubular (es decir, técnicas de moldeo por soplado) o cabezal plano (es decir, película moldeada por colada) como se describe en "Plastics Films, Technology and Packaging Applications" de K. R. Osborn y W. A. Jenkins (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)), luego la película debe pasar por una etapa adicional de post-extrusión, de laminación por extrusión o adhesión a otras capas de materiales de envasado para formar una estructura multicapa. Si la película es el resultado de la coextrusión de dos o más capas (también descrito por Osborn y Jenkins), la película todavía se puede laminar en capas adicionales de materiales de envasado, dependiendo de otros requisitos físicos de la película final. "Lamination Vs. Coextrusion" de D. Dumbleton (Converting Magazine (Septiembre 1992)), también realiza un análisis de la laminación frente al coextrusión. Las películas monocapa y coextruidas también pueden pasar por otras técnicas posteriores a la extrusión, tal como el procedimiento de orientación biaxial.

Revestimiento por extrusión es otra técnica para producir estructuras de películas multicapa utilizando las nuevas composiciones descritas. Las nuevas composiciones comprenden al menos una capa de la estructura de la película. Similar a la película moldeada por colada, el revestimiento por extrusión es una técnica de cabezal plano. Un sellador se puede aplicar como revestimiento mediante extrusión sobre un sustrato, bien en forma de monocapa o como coextrudado extrudado.

Generalmente, para una estructura de película multicapa las nuevas composiciones descritas en la presente invención, comprenden al menos una capa de la estructura total de la película multicapa. Otras capas de la estructura multicapa incluyen, pero no se limitan a, capas barrera y/o capas de adhesivo de coextrusión\* y/o capas estructurales. Se pueden utilizar diversos materiales para estas capas, utilizándose algunos de ellos como más de una capa en la misma estructura de película. Algunos de estos materiales incluyen: hoja de aluminio, nailon, copolímero de alcohol etilen-vinílico (EVOH), policloruro de vinilideno (PVDC), tereftalato de polietileno (PET), polipropileno orientado (OPP), copolímeros de etilen-vinil-acetato (EVA), copolímeros de ácido etilen-acrílico (EAA), copolímeros de ácido etilen-metacrílico (EMAA), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), nailon, polímeros adhesivos de injerto (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido maléico) y papel. Generalmente, las estructuras de película multicapa comprenden de 2 a 7 capas.

## ES 2 291 639 T3

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar las diversas realizaciones de la invención. No pretenden representar a todas las reivindicaciones de la invención y no se deben de interpretar como limitativos del alcance de la invención que se describe en la misma. Todos los números descritos en la presente invención son valores aproximados y pueden variar dentro de sus intervalos de preescisión.

### Métodos de ensayo

A menos de que se señale lo contrario, los valores obtenidos en la presente invención se determinaron según los siguientes métodos de ensayo.

La densidad se midió según el método ASTM D-1505 en probetas enfriadas a 15°C/minuto.

Las mediciones de índice de fluidez en masa fundida se realizaron según el método ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kilogramos (Kg) y Condición 190°C/5 Kg, y se conocen como  $I_2$  e  $I_5$ , respectivamente. El índice de fluidez en masa fundida es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. De ahí que, cuanto mayor sea el peso molecular menor será el índice de fluidez en masa fundida, aunque la relación no es lineal. El índice de fluidez en masa fundida se expresa en g/10 minutos. El índice de fluidez en masa fundida también se puede determinar con pesos aún mayores, tal como se determina según el método ASTM D-1238, Condición 190°C/10 Kg y Condición 190°C/21,6 Kg, y se conocen como  $I_{10}$  e  $I_{21}$ , respectivamente. En la presente invención  $I_{21}$  se cita como el índice de fluidez. La relación de fluidez en masa fundida, es la relación de índice de fluidez ( $I_{21}$ ) a índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) a menos de que se especifique lo contrario. Por ejemplo, en algunos casos la relación de fluidez en masa fundida se puede expresar como  $I_{21}/I_5$ , especialmente para polímeros de mayor peso molecular.

El módulo de flexión se midió según ASTM D-790, método 1, procedimiento B. La resistencia a la tracción en el punto de fluencia se midió según ASTM D-638. Ambas mediciones se realizaron a 23°C y se expresan en megapascuales (MPa). El alargamiento a la rotura se midió según ASTM D-638.

Se realizaron ensayos con entalla (PENT, por sus iniciales en inglés Pennsylvania Notch Test) y de crecimiento lento de grieta siguiendo el procedimiento descrito en ASTM F-1473, a 80°C y 2,4 MPa. Durante el ensayo PENT, una probeta con entalladura en un solo borde se somete a una carga constante y a una temperatura bien controlada. El tiempo al fallo se puede medir con un cronómetro y la tasa de fallo se puede medir con un microscopio o un medidor de dial. La profundidad de la entalladura es generalmente, alrededor de 35% del espesor de la probeta. La longitud de la entalladura puede variar de 15 a 25 mm y las muescas laterales pueden variar (Corn) 0,5 a 1,0 mm dependiendo de la longitud de la probeta.

En el ensayo PENT, se realiza una entalladura en la probeta presionando con una cuchilla nueva sobre la probeta a una velocidad de aproximadamente 300  $\mu\text{m}/\text{min}$ . A velocidades aproximadas de 300  $\mu\text{m}/\text{min}$  se evita daños en las puntas de la entalladura y se sigue logrando un tiempo de entallamiento razonablemente corto. A velocidades de entallamiento superiores a 525  $\mu\text{m}/\text{min}$ , el tiempo al fallo aumenta considerablemente. La velocidad de entallamiento para las muescas laterales no es particularmente importante. El aparato debe asegurar que la entalladura y las muescas laterales están en un mismo plano.

Durante los ensayos, se debe de tener cuidado para asegurar que las sujeciones de la probeta se alineen apropiadamente. Con esta finalidad, las sujeciones se deben de alinear y centrar con respecto al eje longitudinal de la probeta. Durante la sujeción no se debe de realizar el entallamiento doblando o torciendo la probeta. Se puede utilizar una guía de alineación para ayudar a sujetar la probeta apropiadamente, alinear las sujeciones y evitar doblar o torcer la probeta. Adicionalmente, las sujeciones deben tener caras serradas para prevenir el deslizamiento y los extremos de las sujeciones deben estar al menos a 10 mm de la entalladura.

El aparato de ensayo puede ser un dispositivo de carga directa o un dispositivo de carga con palanca. En una relación 5:1 se ha encontrado que el dispositivo de palanca es muy conveniente. Las sujeciones pueden estar pegadas a la máquina de carga por lengüetas que ejercen una acción universal de la que se aplica a la carga es pura tensión.

La tensión aplicada se aplica sobre el área transversal sin entalladura. El valor de la tensión aplicada depende de la temperatura de ensayo. El valor recomendado es el que produce una fractura brutal lo más rápidamente posible. Las tensiones mayores produjeron fallo dúctil y las tensiones menores prolongaron el tiempo de ensayo. Para los polietilenos la tensión máxima para fallo frágil, debe tener los valores 5,6, 4,6, 4,2 y 2,4 MPa, a temperaturas de 23, 42, 50, 80°C, respectivamente. En general, la tensión para fallo frágil por crecimiento lento de grieta debe ser inferior a la mitad del punto de fluencia, para esa temperatura de ensayo en particular.

La temperatura se debe de controlar dentro de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . No se recomienda que el polietileno se someta a ensayo por encima de 80°C, porque pueden ocurrir cambios morfológicos significativos durante el ensayo. Generalmente, dependiendo de la temperatura de ensayo, un cambio de 1°C en esa temperatura cambiará el tiempo al fallo en aproximadamente 10-15%.

La estabilidad térmica se midió según ASTM D-3350.

## ES 2 291 639 T3

La temperatura de fragilidad se midió según ASTM D-746, procedimiento A.

Resistencia al impacto Izod, J/m se determinó a 23°C según ASTM D-256.

5 El valor de MRS se determinó según ISO 9080.

Los resultados de la cromatografía de permeación de gel (GPC) se generaron utilizando, el modelo 150C/ALC de Waters, o el modelo PL-210 de Polymer Laboratories, o el modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimientos de columna y carrusel se hicieron funcionar a 140°C. Las columnas utilizadas fueron 3 columnas mixtas-B de 10 µm (micrómetros) de Polymer Laboratories. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de 1,2,4-triclorobenceno. El 1,2,4-triclorobenceno utilizado para preparar las muestras contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, por sus iniciales en inglés butylated hydroxitoluene). Las muestras se prepararon agitando suavemente durante 2 horas, a 160°C. El volumen de inyección utilizado fue 100 microlitros y el caudal fue 1,0 mililitros/minuto. La calibración del GPC se realizó según valores referenciales de poliestireno con estrecha distribución de pesos moleculares adquirido de Polymer Laboratories. Estos valores referenciales de pesos moleculares de poliestireno, se convirtieron a pesos moleculares de poliestireno utilizando la siguiente ecuación (como lo describe Williams y Ward en J. Polym. Sci., de Polym. Let., 6621 (1968).

$$20 \quad M_{polybutene} = A \times (M_{polystyrene})^B$$

en la que M es el peso molecular, A tiene un valor de 0.4316 y B es igual a 1,0. El cálculo de los pesos moleculares se realizó con el software TriSEC de Viscotek. El peso molecular medio en peso,  $M_w$  y el peso molecular medio numérico,  $M_n$ , se calculó de la manera habitual según la siguiente fórmula:

$$30 \quad M_j = (\sum w_i (M_i)^j)^{1/j}$$

en la que  $w_i$  es la fracción en peso de las moléculas con peso molecular  $M_i$  proveniente de la columna de GPC en fracción  $i$  y  $j=1$  cuando se calcula  $M_w$  y  $j=-1$  cuando se calcula  $M_n$ .

Los resultados de GPC se pueden deconvolucionar para dar el resultado más probable para dos o más componentes de peso molecular. Existe un número de algoritmos de deconvolución disponibles, tanto comercialmente como en la bibliografía. Esos pueden llevar a diferentes respuestas dependiendo de las premisas utilizadas. Un método para deconvolucionar resultados de GPC, como se describe en la aplicación de patente de EE.UU. con n° de serie 10/222273, admitida a trámite el 16 de Agosto, 2002.

Los resultados de la distribución de espesor lamelar (LTD) se obtuvieron y analizaron de la siguiente manera. Se cortaron muestras directamente de los productos fabricados con polietileno. Las muestras de DSC se tomaron de la pared de tubería, película o placas utilizadas en los ensayos PENT. También se pueden tomar muestras de pelets para entender mejor el efecto de la condición de peletización en la curva LTD. Si el procedimiento de fabricación no produjo un perfil uniforme de enfriamiento/solidificación, se deben de tomar muestras de diferentes partes del producto para que se reflejen estas diferencias. Esto puede ser importante en la extrusión de tuberías, si la tubería se enfrió de afuera hacia dentro mediante agua fría. Por lo tanto, la velocidad de enfriamiento disminuyó desde el exterior al interior de la pared de tubería. Para reflejar estas diferencias, se deben de tomar al menos tres muestras de las capas externa, media e interna de la pared de tubería.

Se analizó una muestra de 10 mg mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus iniciales en inglés Differential Scanning Calorimetry). El análisis DSC se realizó utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Aunque la velocidad de calentamiento se puede cambiar, se recomienda que la velocidad de calentamiento se fije en 10°C/min por motivos de comparación. Para comparar mejor las diferencias causadas por las variables moleculares, el historial de solidificación de la muestra se debe de mantener igual. Esto se hizo midiendo la curva de fusión DSC de la muestra de recristalización. La muestra de recristalización se realizó fundiendo la muestra en el soporte de muestra de DSC a 190°C, y a continuación se enfrió hasta 30°C, a una velocidad de 20°C/min. Esto elimina artefacto en la curva de DSC, que se pudiera por lo demás observar debido a procedimientos de fabricación previos.

Se utilizó un procedimiento de tres etapas. En primer lugar, se determinó la curva LTD del producto, tal como tuberías o películas, mediante barrido de la muestra de 30°C a 190°C, a la velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las características de la curva LTD resultante se refieren, tanto a las variables del material como a las condiciones de procesamiento. La muestra se mantuvo a 190°C durante 1 minuto, hasta relajar completamente las cadenas moleculares. En segundo lugar, la mezcla se enfrió a una velocidad de enfriamiento de 20°C/min, pasando de 190°C a 30°C, para permitir que la muestra recristalice en condiciones controladas. La temperatura se mantuvo a 30°C durante 1 minuto. En tercer lugar, la muestra se calentó a una velocidad de 10°C/min para determinar la curva LTD en la muestra recristalizada. Esta curva LTD se utiliza para investigar el efecto de las variables sobre el material eliminando los factores de fabricación.

En primer lugar, se integra el pico de fusión DSC. Se tomaron la temperatura de fusión y el área parcial integrada del pico de fusión. La temperatura de fusión se utilizó a continuación para calcular el espesor lamelar,  $l$ , del cristal de polietileno según la ecuación bien conocida de Thomson-Gibbs del punto de fusión,  $T_m$ .

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l \cdot \Delta h_m} \right) \quad (1)$$

En la que  $T_m^0$  es el punto de fusión en equilibrio de un cristal infinito,  $\sigma_e$ , es la energía libre de superficie del plano basal, y  $\Delta h_m$ , es la entalpía de fusión por unidad de volumen. Como se describe en *In Die Makromolekulare Chemie*, 1968, 113, 1-22, Illers y Hendus determinaron experimentalmente las constantes en la ecuación (1). El espesor lamelar,  $L_c$  (nm), se puede calcular a continuación del punto de fusión,  $T_m$  (K).

$$L_c = \frac{0.62 - 414.2}{414.2 - T_m} \quad (2)$$

Para una determinada temperatura de fusión del pico de fusión DSC, el correspondiente espesor lamelar se obtuvo de la ecuación (2). Las distribuciones de espesor lamelar también se analizan en *Polymer*, vol.38, número 23 (1997) de Zhou, Hongl y Wilkes.

El área parcial integrada del pico de fusión se utiliza para calcular el porcentaje en peso diferenciado del cristal para un determinado espesor lamelar. El área parcial,  $\Delta H_i$ , de un pico de fusión DSC se asume que es proporcional al porcentaje en peso del cristal lamelar dentro del área parcial. El porcentaje en peso diferenciado, % en peso, de las laminillas con un espesor  $L_c$ , se determina por tanto mediante la ecuación (3).

$$wt\%(L_{c,i}) = \frac{d(\Delta H_i) / \Delta H_{total}}{d(L_c)} \quad (3)$$

La gráfica del porcentaje en peso del área parcial integrada en función del espesor lamelar constituye la curva LTD. Además, la fusión total de calor del pico de fusión se puede utilizar para determinar la cristalinidad. El procedimiento detallado de análisis de resultados se analiza a continuación.

El análisis de la curva LTD obtenido a partir del procedimiento descrito antes, puede ser análogo al análisis de la distribución de peso molecular basada en el peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) y peso molecular medio numérico ( $M_n$ ), el espesor lamelar medio,  $L_t$  y espesor lamelar medio numérico,  $L_n$ , y se definen por tanto mediante la ecuación (4) y (5).

$$L_t = \frac{\sum_{i=1}^n L_{c,i}^2 n_i}{\sum_{i=1}^n L_{c,i} n_i} = \frac{\sum_{i=1}^n L_{c,i} \Delta H_i / \Delta H}{\sum_{i=1}^n \Delta H_i / \Delta H} \quad (4)$$

$$L_n = \frac{\sum_{i=1}^n L_{c,i} n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\Delta H_i}{\Delta H} \right) / L_{c,i}} \quad (5)$$

Similar al índice de polidispersidad ( $PDI = M_w/M_n$ ) el cual proporciona información con respecto a la distribución de peso molecular, el índice de dispersidad lamelar, LDI, se obtiene por tanto mediante la ecuación (6).

$$LDI = \frac{L_t}{L_n} \quad (6)$$

LDI es una característica cuantitativa de la amplitud de curva LTD.

## Ejemplos

### 5 Ejemplos 1-4

La composición polimérica de Ejemplos 1-4 se prepararon mezclando *in situ* los polímeros, poniendo en contacto etileno y comonomero de hexeno-1 en dos reactores de lecho fluidizado con un sistema catalítico, que comprende (i) un precursor basado en magnesio/titanio que contiene un donador de electrones y (ii) in cocatalizador de hidrocarbilaril-aluminio.

#### *Preparación del precursor catalítico*

La preparación típica de un precursor catalítico se describe a continuación. Sin embargo, un experto en la técnica pudiera rápidamente variar las cantidades empleadas dependiendo de la cantidad de polímero que se necesita fabricar.

El componente catalítico de tricloruro de titanio se preparó en un recipiente de reacción de 1.900 litros provisto de control de temperatura y presión, y un agitador de turbina. Se mantuvo todo el tiempo una atmósfera de nitrógeno (<5 ppm de H<sub>2</sub>O).

Se añadieron mil cuatrocientos ochenta litros (1.480) de tetrahidrofurano anhidro (<40 ppm de H<sub>2</sub>O) al recipiente. El tetrahidrofurano se calentó a una temperatura de 50°C y se añadieron 1,7 kg de metal de magnesio en gránulos (70,9 g), seguido de 27,2 kg de tetracloruro de titanio (137 moles). El metal de magnesio tenía un tamaño de partículas situado en el intervalo de 0,1 mm a 4 mm. El tetracloruro de titanio se añadió durante un período aproximado de media hora.

La mezcla se agitó continuamente. La reacción exotérmica resultante de la adición de tetracloruro de titanio causó que la temperatura de la mezcla aumentara a aproximadamente 72°C, durante un período de aproximadamente tres horas. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 70°C calentando durante aproximadamente otras cuatro horas. Pasado este tiempo, se añadieron 61,7 kg de dicloruro de magnesio (540 moles) y se continuó calentando a 70°C durante otras ocho horas. A continuación, se filtró la mezcla a través de un filtro de 100 µm (micrómetros) para retirar dicloruro de magnesio sin disolver y cualquier cantidad de magnesio sin reaccionar (<0,5%).

Se añadieron cien kilogramos (100 kg) de sílice ahumada (CAB-O-SIL® TS-610, fabricada por The Cabot Corporation) a la solución de precursor durante un período de aproximadamente dos horas. La mezcla se agitó por medio de un agitador de turbina durante este tiempo y durante varias horas después para dispersar perfectamente la sílice en la solución. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 70°C durante este período y se mantuvo todo el tiempo una atmósfera de nitrógeno seco.

La suspensión resultante se secó por pulverización utilizando un secador de pulverización de ciclo cerrado de 2,45 m de diámetro provisto de un atomizador rotatorio Niro FS-15. El atomizador rotatorio se ajustó para producir partículas catalíticas con una D50 del orden de 20-30 µm (micrómetros). La D50 se controló ajustando la velocidad del atomizador rotatorio. La sección del limpiador del secador por pulverización se mantuvo a aproximadamente -5°C.

Se introdujo nitrógeno gaseoso en el secador de pulverización a una temperatura de entrada de 140 a 165°C y se hizo circular a un caudal de 1.700-1.880 kg/h. La suspensión catalítica se alimentó al secador de pulverización a una temperatura de aproximadamente 35°C y a un caudal de 65-100 kg/hora, o lo suficiente como para producir una temperatura de gas a la salida, en el intervalo de 100-125°C. La presión de atomización fue ligeramente superior a la atmosférica.

Las partículas de precursor catalítico discretas, se mezclaron a continuación con aceite mineral bajo atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de 400 litros provisto de un agitador de turbina, para formar una suspensión que contenía aproximadamente 28 por ciento en peso del precursor catalítico sólido.

### 55 Polimerización

La suspensión de precursor catalítico, el cocatalizador de trietil-aluminio, etileno, alfa-olefina, y, opcionalmente, hidrógeno se alimentaron continuamente a un primer reactor para producir un componente HMW de menor densidad. La mezcla de producto y catalizador junto con etileno, y opcionalmente, alfa-olefina e hidrógeno, y cocatalizador se transfirieron continuamente al segundo reactor a través de un sistema de transferencia entre reactores, de manera que se produce poca o ninguna polimerización durante la transferencia al segundo reactor. En el segundo reactor, se añadió cocatalizador adicional y el catalizador sin reaccionar en la corriente de producto del primer reactor continuó la reacción bajo las condiciones de polimerización en el segundo reactor. Poca o ninguna cantidad de hexeno se alimentó al segundo reactor, pero el hexeno se encontraba presente debido a la transferencia del primer reactor, de ahí que se produjera un copolímero de etileno y hexeno en el segundo reactor. La resina en polvo se llevó fuera del segundo reactor y se combinó con aditivos (antioxidante y neutralizadores ácidos) y se mezcló en una mezcladora de doble husillo. Las condiciones de reacción y propiedades de los productos para los Ejemplos 1 a 4, se recogen en la Tabla 1.

# ES 2 291 639 T3

TABLA I

	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo 4	
Condi- ciones de reac- tor	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor
Tempera- tura (°C)	80	110	80	110	80	110	80	110
Presión (MPa)	2,01	3,00	1,97	2,93	2,04	2,97	2,03	2,88
C2 PP (MPa)	0,26	0,64	0,27	0,60	0,27	0,61	0,29	0,63
H2/C2	0,019	1,80	0,028	1,80	0,026	1,79	0,025	1,81
C4/C2	0,000	0,00	0,001	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
C6/C2	0,047	0,007	0,056	0,007	0,050	0,003	0,063	0,004
Caudal C6/C2	0,027	0,000	0,023	0,004	0,026	0,000	0,024	0,000
N2%	74,9	35,0	76,7	37,5	76,5	36,8	75,1	34,1
H2%	0,230	37,2	0,359	35,7	0,323	35,6	0,332	37,9
C2H4%	12,1	20,7	13,0	19,8	12,4	19,8	13,5	21,0
C2H6%	0,840	3,20	1,254	4,46	1,131	4,27	0,845	4,25
C2H8%	0,000	0,01	0,013	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
IC5%	10,10	3,00	8,21	2,15	8,99	2,72	9,69	3,21
C6H12%	0,56	0,150	0,73	0,143	0,62	0,064	0,86	0,088
Caudal TEAL (Kg/h)	6,9	3,2	4,8	2,2	4,0	1,7	5,3	2,3
Veloci- dad de pro- ducción (Mkg/h)	20,9	15,9	22,2	16,4	21,0	14,4	22,5	15,2



# ES 2 291 639 T3

TABLA I (continuación)

	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo 4	
	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor
Condi- ciones de reac- tor								
Alimen- tación de cata- li-zador (kg/h)	9,8	-	8,8	-	7,3	-	7,8	-
Alimen- tación C2 (Mkg/h)	20,3	15,9	21,7	16,4	20,5	14,4	21,9	15,2
Alimen- tación C4 (Mkg/h)	-	-	-	-	-	-	-	-
Alimen- tación C6 (kg/h)	555,7	0,09	507,1	72,1	523,9	0,01	518,5	0
Alimen- tación H2 (kg/h)	0,1	45,3	0,2	36,4	0,2	30,8	0,2	35,3
Tempera- tura (°C)	80	110	80	110	80	110	80	110
Alimen- tación N2 (kg/h)	304,4	24,9	150,6	10,9	345,2	10,9	377,4	59,4
Alimen- tación IC5 (kg/h)	351,5	0,5	279,9	0	214,1	0	368,3	0
Flujo de purga (kg/h)	41,3	360,2	0	111,1	0	0,5	0	37,2
Flujo líquido recupe- rado (kg/h)	88,9	-	55,8	-	173,7	-	52,6	-

# ES 2 291 639 T3

TABLA I (continuación)

	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo 4	
	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor
Condi- ciones de reac- tor								
Peso del lecho (Mkg/h)	47,6	75,7	43,0	83,0	43,1	88,9	43,2	91,2
FBD su- perior (kg/m <sup>3</sup> )	219,5	277,1	206,6	270,7	189,0	278,7	201,8	296,3
FBD in- ferior (kg/m <sup>3</sup> )	262,7	306,0	243,5	320,4	248,3	344,4	249,9	342,8
Nivel del le- cho (m)	10,8	13,7	10,9	14,4	11,7	14,4	11,0	14,4
Tiempo de resi- den- cia (h)	2,3	2,1	1,9	2,1	2,1	2,5	1,9	2,4
STY (kg/h/ m <sup>3</sup> )	115,3	64,1	126,5	64,1	120,1	56,1	129,7	57,7
SGV (m/s)	0,51	0,53	0,56	0,63	0,59	0,57	0,573	0,54
¿ con- den- sación	9,19	0,00	7,88	0,00	5,44	0,00	8,62	0,00
División	0,568	0,432	0,576	0,424	0,593	0,407	0,595	0,405
División (Equili- brio de masas)	0,568	0,432	0,576	0,424	0,593	0,407	0,595	0,405
División (Equili- brio de Ti)	0,598	0,402	0,629	0,371	0,585	0,415	0,606	0,394
Análisis de resi- na	Políme- ro HMW	Mezcla	Políme- ro HMW	Mezcla	Políme- ro HMW	Mezcla	Políme- ro HMW	Mezcla
Ti (ppmw)	3,31	1,98	2,96	1,86	2,81	1,65	2,72	1,65

# ES 2 291 639 T3

TABLA I (continuación)

	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo 4	
	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor	Primer reactor	Segundo reactor
Condi- ciones de reac- tor								
Al/Ti	58,6	65,1	72,5	83,0	65,1	72,7	81,0	91,0
Tempera- tura (°C)	80	110	80	110	80	110	80	110
Índice de flui- dez en masa fundida (I <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-
Índice de flui- dez en masa fundida (I <sub>5</sub> )		0,37		0,39		0,32		0,34
Índice de flui- dez (I <sub>21</sub> )	0,45	9,49	0,41	9,25	0,40	7,32	0,43	7,54
MFR (I <sub>2</sub> /I <sub>22</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-
MFR (I <sub>5</sub> /I <sub>21</sub> )	-	25,7	-	24,0	-	22,8	-	22,2
Densidad g/cc	0,9282	0,9482	0,9288	0,9486	0,9285	0,9479	0,9286	0,9484
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	379,6	459,7	358,8	429,3	376,4	453,3	354,0	427,7
APS (mm)	0,584	0,559	0,635	0,686	0,660	0,660	354,0	0,737
Partí- culas finas	3,4	2,8	2,9	2,6	6,6	7,2	2,1	2,8
*los ejemplos también contienen un paquete de aditivo de resina que contiene 1.160 ppm de Irganox™ 1010 (un producto y marca comercial de Ciba Geigy), y 1.160 ppm de Irgafoz 100, y 500 ppm de estearato de calcio								

Las resinas de los Ejemplos 1 a 4 se reprodujeron sustancialmente y el rendimiento de las resinas en el ensayo PENT se determinó a 2,4 MPa. Los resultados se recogen en la Tabla II.

## ES 2 291 639 T3

TABLA II

	Muestra	PENT, h	Comentario
5	A	5860,4	
	B	5735,1	
	C	8085,1	
10	D	8085,1	
	E	8504,9	Se detuvo, ausencia de fallo
15	F	8010,2	
	G	6233,5	
	H	6180,8	
20	I	5405,4	
	J	7905,8	Se detuvo, ausencia de fallo
25	K	9450,6	
	L	8831,7	
	M	9042,3	
30	N	9270,9	
	O	9049,2	Se detuvo, ausencia de fallo
35	P	9049,2	Se detuvo, ausencia de fallo
	Q	9049,5	Se detuvo, ausencia de fallo
40	R	9050,4	Se detuvo, ausencia de fallo
45	S	24900	

50 En el ejemplo 5, se preparó una mezcla sustancialmente con el mismo procedimiento descrito en Ejemplos 1-4. La mezcla del Ejemplo 5, tiene las propiedades enumeradas en la tabla III.

55 La resina del Ejemplo 5 tiene las siguientes propiedades adicionales. Se clasifica como PE346564C según la clasificación de celda de ASTM D-3350 (el último número y letra se basan en resina negra). Cumple con los requisitos de ASTM D-2837 y los procedimientos de Plastics Pipe Institute TR-3 para el listado TR-4, con base hidrostática de diseño (HDB, por sus iniciales en inglés hydrostatic design bases) de 11,2 MPa a 23°C y HDB de 7 MPa, a 60°C comparado con HDB de 5,6 MPa a 60°C para PE-3408 normal.

60 La resina del ejemplo 5 también cumple los actuales requisitos de las normas ISO PE-100 para tuberías de gas (ISO 4437), tubería de agua (ISO 4427) y la norma industrial para materiales PE 100+ como se describe en “*The PE100+ Association*”. Además, la resina del Ejemplo 5 ofrece un valor de MRS a 20°C durante 100 años. Esto es el doble del tiempo de vida útil extrapolado de PE-100 normal. Tiene un valor de MRS a 40°C que es 8% mayor que el PE-100 del tipo A, según las norma ISO 4427. También ofrece un valor de MRS de 6,3, a 60°C durante 11 años. Igualmente, cumple con las normas 14 y 61 de “The National Science Foundation” para el agua potable. Comparado con pasadas generaciones de materiales industriales PE-3408 según ASTM, la resina tiene un valor PENT que indica 65 que es al menos sesenta (60) veces más resistente al crecimiento lento de grieta, ofrece el doble del tiempo de vida útil extrapolado a presiones normales de funcionamiento y es al menos tres (3) veces más resistente a la propagación rápida de grieta (RCP).

## ES 2 291 639 T3

La resina del Ejemplo 5 obtuvo un resultado en el ensayo PENT de aproximadamente 6.656 horas a aproximadamente 3 MPa. Esto es equivalente a aproximadamente 19.968 horas a 2,4 MPa. Su curva LTD se muestra en la Figura 2. Como indica la Figura 3, la resina del Ejemplo 5 tiene una curva LTD que es sustancialmente un único pico.

### 5 Ejemplos comparativos 6-7

La resina del Ejemplo comparativo 6 es una mezcla de un copolímero de etileno de LMW/hexeno-1 y un copolímero de etileno de HMW/hexeno-1 y tiene las siguientes propiedades: índice de fluidez (I<sub>21</sub>): 5-10, densidad: 0,945-0,952 g/cm<sup>3</sup> y división de peso molecular: 52-60. Pero como indica la Figura 3, el Ejemplo comparativo 6 carece de la co-cristalización del Ejemplo 5, puesto que su curva LTD no tiene un pico sustancialmente único. El Ejemplo comparativo 6 tiene un valor PENT de aproximadamente 56 horas, a aproximadamente 3 MPa.

El Ejemplo comparativo 7, está comercialmente disponible de Exxon-Mobil Chemical Company de Houston, Texas, bajo el nombre comercial Escorene™ 7755. Esta resina tiene una densidad de aproximadamente 0,952 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de aproximadamente 9 g/10 minutos y un índice de fluidez en masa fundida (I<sub>2</sub>) de aproximadamente 0,055 g/10 minutos. Otras propiedades se enumeran en la tabla III. El Ejemplo comparativo 7, tiene un valor PENT de aproximadamente 45 horas, a 3 MPa y no tiene un pico sustancialmente único en la curva LTD.

TABLA III

Propiedad	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,947	0,9505	
Índice de fluidez (I <sub>21</sub> )	5	8,1	10
Índice de fluidez en masa fundida (I <sub>2</sub> )	0,05	0,093	0,08
MFR (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	100	87	164
PENT (@ 3 MPa, h)	>6.500	56,1	45
PENT (@ 2,4 MPa, h)	>19.500	168,3	
Módulo de flexión MPa 23°C	1.200		
Resistencia a la tracción MPa 23°C	25		
Alargamiento a la rotura, %	750		
Estabilidad térmica, °C	>220		
Temperatura de fragilidad, °C	<-75		
Resistencia al impacto Izod, J/m 23°C	500		
Valor de MRS ISO	MRS-10		

## ES 2 291 639 T3

Como se demostró antes, las realizaciones de la invención proporcionan una nueva composición de polietileno, la cual es útil para fabricar tuberías para la distribución de agua y gas, y diversos otros artículos fabricados. La nueva composición, tiene una o más de las siguientes ventajas. En primer lugar, la nueva composición tiene una mejor durabilidad. En algunos casos, ciertas composiciones logran una excepcional durabilidad. Sin embargo, la durabilidad mejorada no se logra a expensas de la tenacidad. Ciertas composiciones presentan tenacidad y durabilidad buenas. Por este motivo, artículos fabricados a partir de las nuevas composiciones deben presentar tiempos de vida útil más largos. Debido a que la nueva composición comprende al menos dos componentes, se pueden obtener las propiedades deseadas de la composición global ajustando las características de cada componente, tales como MWD, peso molecular medio en peso, densidad, distribución de comonomero, etc. Por tanto, es posible diseñar la composición que se desea mediante ingeniería molecular. Otras características y ventajas adicionales son evidentes para los expertos en la técnica.

Aunque la invención ha sido descrita con respecto a un número limitado de realizaciones, las características específicas de una realización no se deben atribuir a otras realizaciones de la invención. No hay ninguna realización que represente todos los aspectos de las composiciones de la invención. Además, existen variaciones y modificaciones de las mismas. Por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender un tercer componente, bien homopolímero o copolímero de etileno, lo que hace que la composición sea tri-modal en la distribución global de peso molecular. Similarmente, también se puede añadir un cuarto, quinto o sexto componente para ajustar las propiedades físicas de la composición. También, se pueden utilizar diversos aditivos para mejorar aún más, una o más propiedades. En otras realizaciones, la composición consiste en, o consiste esencialmente en, el componente LMW y el componente HMW descritos en la presente invención. En algunas realizaciones, la composición está sustancialmente libre de cualquier aditivo no enumerado específicamente en la presente invención. En ciertas realizaciones, las composiciones están sustancialmente libres de un agente nucleante. Otra manera de modificar la composición es a través de la reticulación mediante métodos físicos o químicos. Algunas realizaciones del método descrito en la presente invención consiste en, o consiste esencialmente en, etapas enumeradas. Además, las tuberías se extruyen con cualquiera de las composiciones descritas en la presente invención. Las reivindicaciones anexas pretenden abarcar la totalidad de dichas variaciones y modificaciones situadas dentro del alcance de la invención.

# REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica, que comprende:

- a) un componente de polietileno de bajo peso molecular, que tiene una densidad de 0,940 a 0,978 g/cm<sup>3</sup>; y
- b) y un componente de polietileno de alto peso molecular, que tiene una densidad de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

en la que la composición polimérica tiene un único pico en una curva de distribución de espesor lamelar y un valor en el ensayo PENT, según el método ASTM F-1473, superior a 9.000 horas, a 80°C y 2,4 MPa, y en la que la composición polimérica tiene una densidad obtenida según el método ASTM D-1505 de 0,940 g/cm<sup>3</sup> o superior, un peso molecular de 200.000 g/mol a 350.000 g/mol y tiene un relación de fluidez en masa fundida ( $I_{21}/I_5$ ) de 15 a 40, en la que  $I_5$  se determinó según el método ASTM D-1238, Condición 190°C/5 kg e  $I_{21}$  se determinó según el método ASTM D-1238, Condición 190°C/21,6 kg.

2. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que el componente de polietileno de alto peso molecular incluye un comonomero seleccionado del grupo que consiste en olefinas de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.

3. La composición polimérica según la reivindicación 2, en la que el contenido en comonomero varía de más de 0 a 40%.

4. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que el componente de polietileno de bajo peso molecular incluye un comonomero seleccionado del grupo que consiste en olefinas de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>.

5. La composición polimérica según la reivindicación 4, en la que el contenido en comonomero varía de más de 0 a 30%.

6. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que la composición polimérica es bimodal.

7. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que el componente de polietileno de alto peso molecular, comprende de 48 a 67 por ciento en peso, del peso combinado del componente de polietileno de alto peso molecular y componente de polietileno de bajo peso molecular en la composición polimérica.

8. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que el componente de polietileno de bajo peso molecular, comprende de 33 a 52 por ciento en peso, del peso combinado del componente de polietileno de alto peso molecular y componente de polietileno de bajo peso molecular en la composición polimérica.

9. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que la composición polimérica tiene:

- 1) un índice de fluidez en masa fundida ( $I_5$ ) de 0,2 a 1,5 g/10 min; y
- 2) una distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$  de 15 a 40; y

en la que el componente de polietileno de alto peso molecular comprende de 30 a 70 por ciento en peso de la composición; tiene un índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) de 0,01 a 0,2 g/10 min; y una relación de fluidez en masa fundida ( $I_{21}/I_2$ ) de 10 a 65; y

en la que el componente de polietileno de bajo peso molecular comprende de 30 a 70 por ciento en peso de la composición; tiene un índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) de 40 a 2.000 g/10 min; y una relación de fluidez en masa fundida ( $I_{21}/I_2$ ), de 10 a 65, en la que  $I_2$  e  $I_{21}$  se determinaron según el método ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kilogramos y ASTM D-1238, Condición 190°C/21,6 kg, respectivamente.

10. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que una tubería fabricada con la composición polimérica de la reivindicación 1, tiene un valor en ensayos de propagación rápida de grieta (RCP) y S4 de -5°C o inferior, a 10 MPa, como se midió según el método ISO 13477.

11. Un método para fabricar tuberías, que comprende:

- a) seleccionar una composición polimérica como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores;
- b) extruir la composición polimérica para formar una tubería.

12. Un procedimiento de polimerización, que comprende:

poner en contacto al menos una composición catalítica con al menos una mezcla de etileno y alfa-olefina en condiciones de polimerización en un sistema de reactor para formar una mezcla, que comprende un

## ES 2 291 639 T3

componente de etileno y alfa-olefina de alto peso molecular, que tiene una densidad de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup> y un componente polimérico de etileno y alfa-olefina de bajo peso molecular, que tiene una densidad de 0,940 a 0,978 g/cm<sup>3</sup> en el sistema de reactor.

5 en la que la composición tiene un único pico en la curva de distribución de espesor lamelar (LTD) y un valor en el ensayo PENT, según el método ASTM F-1473, superior a 9.000 horas, a 80°C y 2,4 MPa, y en la que la mezcla tiene una densidad obtenida según el método ASTM D-1505 de 0,940 g/cm<sup>3</sup> o superior, un peso molecular de 200.000 g/mol a 350.000 g/mol y tiene un relación de fluidez en masa fundida ( $I_{21}/I_5$ ) de 15 a 40, en la que  $I_5$  se determinó según el método ASTM D-1238, Condición 190°C/5 kg e  $I_{21}$  se determinó según el método ASTM D-1238, Condición  
10 190°C/21,6 kg.

13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que se pone en contacto al menos una composición catalítica con al menos una mezcla de etileno y alfa-olefina, que incluye poner en contacto un precursor catalítico, un cocatalizador, y una primera composición gaseosa de etileno y alfa-olefina en el primer reactor, para formar el componente  
15 polimérico de alto peso molecular y poner en contacto una segunda composición gaseosa de etileno y alfa-olefina gaseosa con el componente de polietileno de alto peso molecular en un segundo reactor.

14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que el componente de polietileno de alto peso molecular se forma en el primer reactor y el componente de polietileno de bajo peso molecular se forma en el segundo reactor.  
20

15. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la composición catalítica comprende un catalizador Ziegler-Natta y un cocatalizador.

16. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la composición catalítica incluye un precursor catalítico de titanio y magnesio, y un cocatalizador de hidrocarbilo-aluminio.  
25

17. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que la primera composición gaseosa comprende:

- 30 i) una relación en moles de alfa-olefina a etileno de 0,02:1 a 0,35:1; y
- ii) una relación en moles de hidrógeno a etileno de 0:1 a 0,2:1, y en el que la segunda composición gaseosa comprende:
- 35 i) una relación en moles de alfa-olefina a etileno de 0:1 a 0,42:1; y
- ii) una relación en moles de hidrógeno a etileno de 0:1 a 2,2:1; en el que la relación, peso del polímero de alto peso molecular a peso del polímero de bajo peso molecular se sitúa en el intervalo de 30:70 a 70:30.

18. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que la relación del peso del polímero de alto peso molecular al peso del polímero de bajo peso molecular se sitúa en el intervalo de 40:60 a 60:40.  
40

19. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que el contacto entre la composición catalítica y la primera composición gaseosa de etileno y alfa-olefina se realiza a una temperatura de 70°C a 110°C; y en el que el contacto  
45 entre el polímero de alto peso molecular con la segunda composición gaseosa se realiza a una temperatura de 70°C a 110°C.

20. El procedimiento según la reivindicación 15, además comprende proporcionar cocatalizador adicional al segundo reactor.  
50

21. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que al menos una composición catalítica comprende al menos dos precatalizadores de titanio y magnesio y un cocatalizador, o al menos un precatalizador multimodal de titanio y magnesio y un cocatalizador.

22. La tubería según la reivindicación 11, en la que la tubería es una tubería de distribución de agua, gas o petróleo.  
55

23. Una tubería fabricada con la composición según la reivindicación 1.

60

65



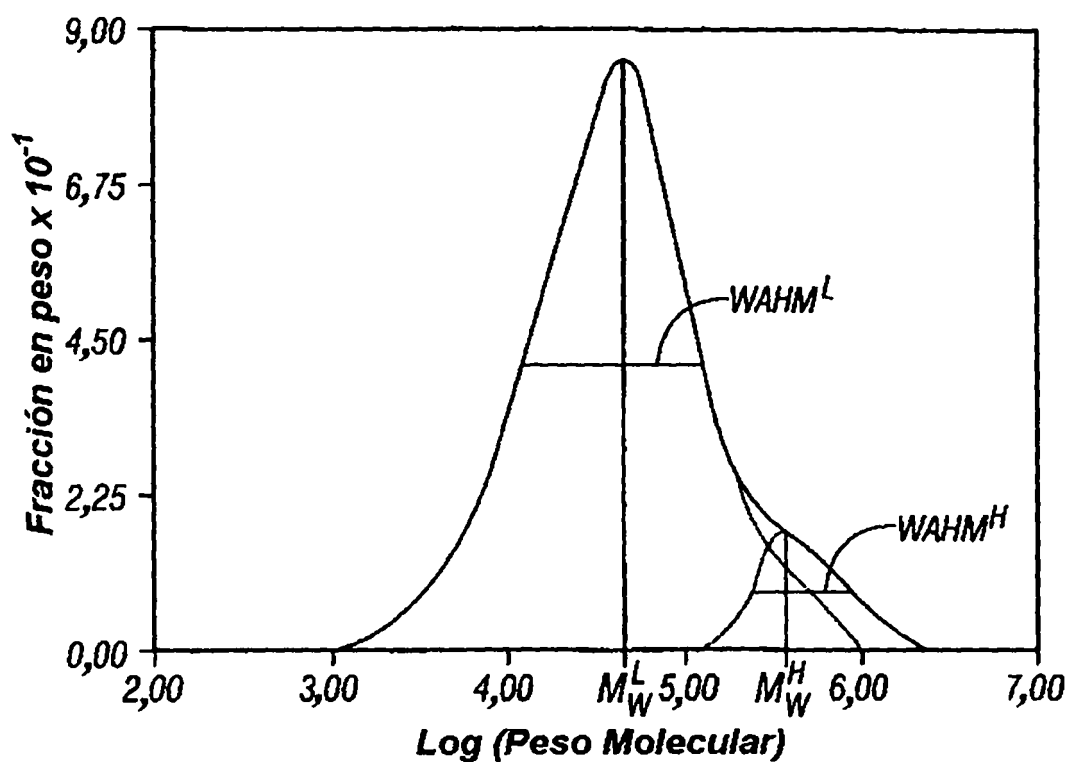


FIG. 1A

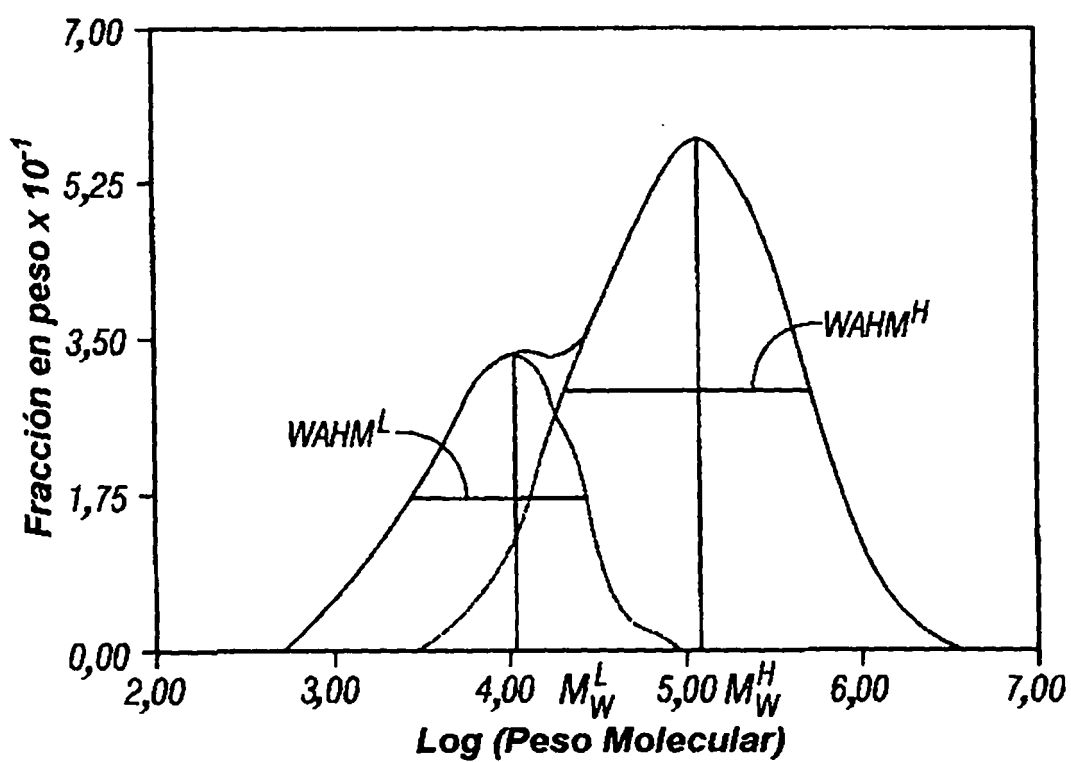


FIG. 1B

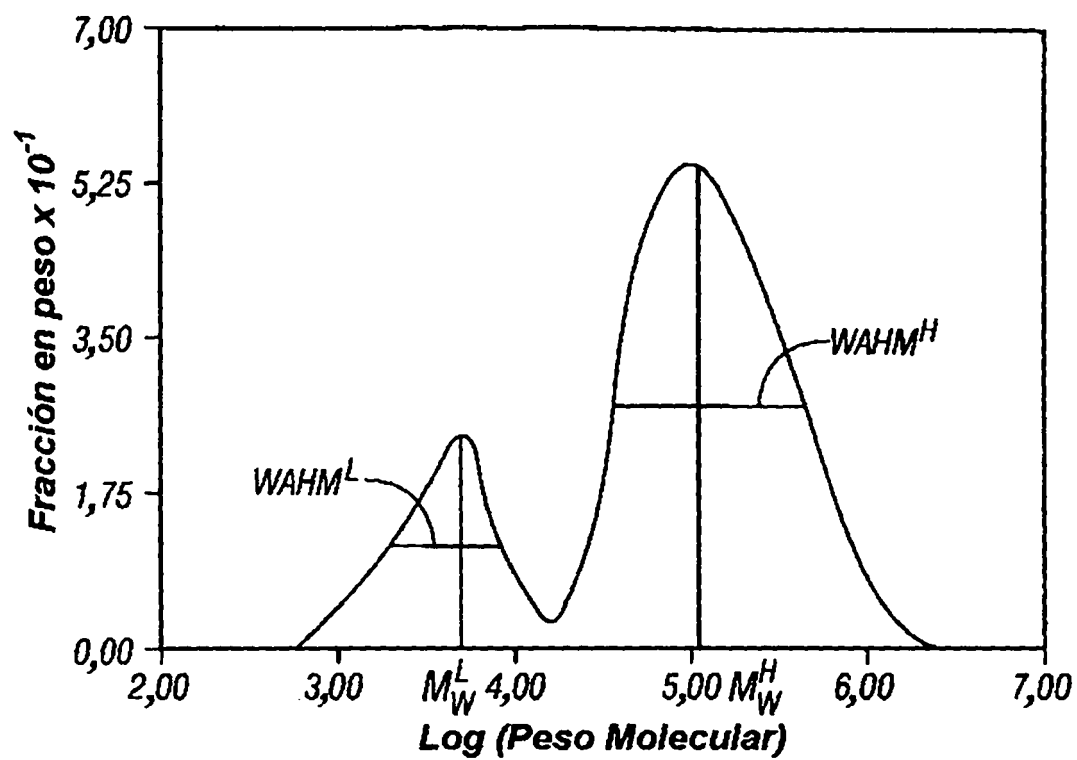


FIG. 1C

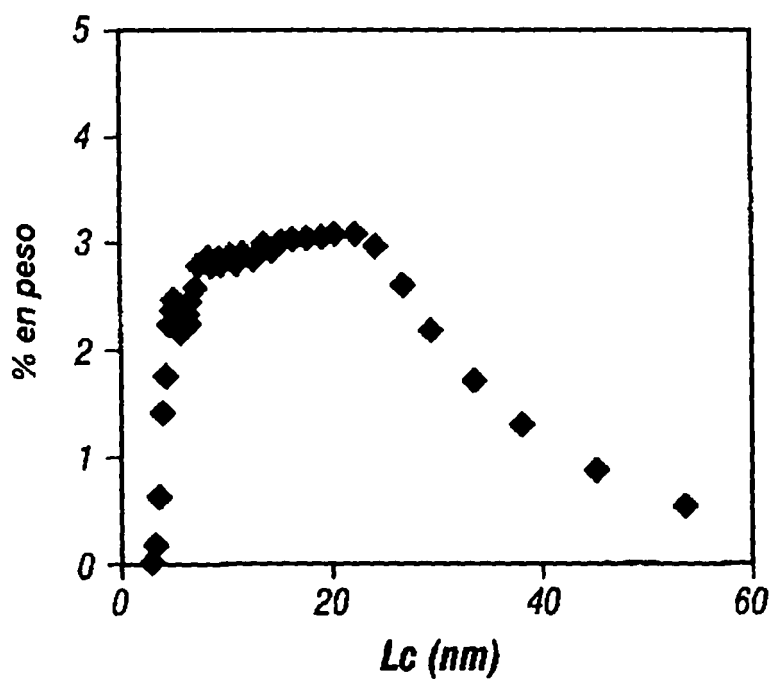
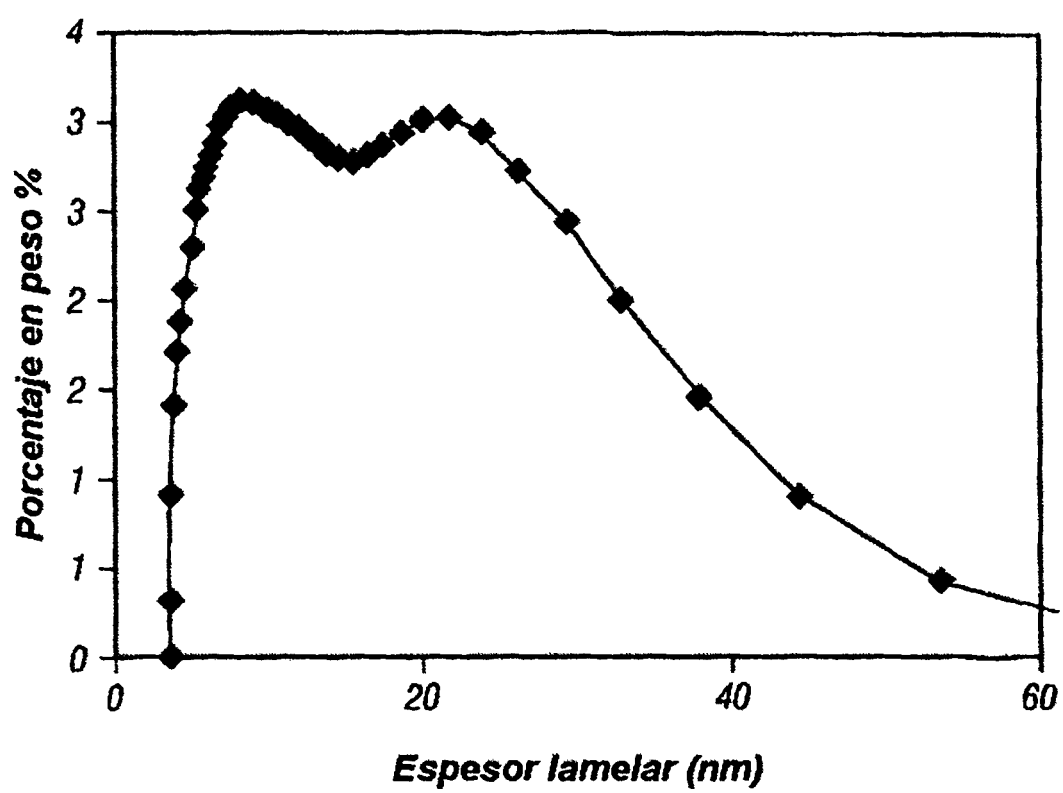


FIG. 2



**FIG. 3**