



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 331 922**

(51) Int. Cl.:
C08L 23/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06024952 .1**

(96) Fecha de presentación : **01.12.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1927626**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

(54) Título: **Resina de polietileno multimodal para tubos preparada por un catalizador de sitio único.**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.01.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.01.2010

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

(72) Inventor/es: **Palmlöf, Magnus;**
Johansson, Solveig;
Hagstrand, Per-Ola y
Olsson, Sune

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

ES 2 331 922 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

Resina de polietileno multimodal para tubos preparada por un catalizador de sitio único.

La presente invención se refiere a una composición de polietileno que comprende una resina de polietileno preparada mediante un procedimiento de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único (SSC). Además, la presente invención se refiere a la utilización de una composición de polietileno de este tipo para la preparación de tubos, así como a tubos, particularmente tubos de presión, preparados con una composición de polietileno de este tipo.

Los tubos, particularmente tubos de presión, se utilizan en diversas aplicaciones, tales como transporte de agua potable, alcantarillado, diferentes aplicaciones industriales, gases y más.

Sobre la base de la resistencia polimérica, los tubos de polietileno para sistemas presurizados se pueden clasificar en diferentes categorías, tales como PE63, PE80 ó PE100. Cuanto mayor es el número, más prolongada es la vida de servicio a alta presión.

Actualmente, las mejores resinas de polietileno para tubos de presión se preparan en un procedimiento multietapa con catalizadores Ziegler-Natta. Las densidades de dichas resinas de polietileno son elevadas, a efectos de alcanzar una resistencia a la alta presión de los tubos preparados. Sin embargo, una densidad elevada da lugar a una rigidez elevada, lo que supone una desventaja, por ejemplo, cuando se instalan los tubos.

A finales de los años 80, Kaminsky y otros presentaron un tipo de catalizador metaloceno de catalizadores de sitio único. Se han llevado a cabo investigaciones exhaustivas sobre los catalizadores metalocenos, pero la introducción de resinas de poliolefina preparadas mediante catalizadores metalocenos en el mercado todavía es baja. Los ámbitos principales en los que se han introducido resinas de sitio único son el recubrimiento por película o extrusión, tal como se da a conocer, por ejemplo, en el documento WO 03/066699. Las películas dadas a conocer en dicho documento presentan excelentes propiedades mecánicas y una excelente precintabilidad.

Sin embargo, se conoce el hecho de que la actividad catalítica de los catalizadores de sitio único es moderada y la máxima actividad se alcanza en las regiones de densidad media y baja.

Para satisfacer los requisitos de PE80 con resinas poliolefínicas multimodales preparadas mediante un catalizador Ziegler-Natta convencional, la densidad tiene que ser, como mínimo, de 940 kg/m³, y para satisfacer los requisitos de PE100, la densidad tiene que ser incluso mayor de 945 kg/m³. Las resinas para tubos de presión preparadas mediante catalizadores de sitio único según el estado de la técnica, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 02/34829, también tienen una densidad mayor de 940 kg/m³. La consecuencia de la utilización de resinas de tan alta densidad es que la flexibilidad de los tubos preparados a partir de las mismas es bastante baja.

Además, para la preparación de tubos de presión, resulta necesario que las composiciones de polietileno utilizadas tengan caudal de masa fundida y una distribución de pesos moleculares adecuadas a efectos de asegurar una buena procesabilidad de la composición durante el procedimiento de extrusión.

En consecuencia, el objeto de la presente invención consiste en dar a conocer una composición de polietileno para la preparación de tubos, particularmente tubos de presión, que tenga simultáneamente una buena procesabilidad, sea suficientemente flexible para su fácil manejo y cumpla los requisitos de presión de clase PE63 o mayor.

Ahora, se ha descubierto sorprendentemente que se puede obtener una composición de polietileno de este tipo si se utiliza un catalizador de sitio único en su preparación y la resina de base de la composición tiene una densidad menor de 940 kg/m³.

En consecuencia, la presente invención da a conocer una composición de polietileno que comprende una resina de base de polietileno, que comprende

a. un copolímero de etileno como fracción (A), y

b. un homopolímero o copolímero de etileno como fracción (B),

teniendo la fracción (A) un peso molecular menor que la fracción (B), en la que la resina de base de polietileno se puede obtener en un procedimiento de polimerización en el que se utiliza un catalizador de sitio único (SSC) en la polimerización, como mínimo, de una de las fracciones (A) y (B), y la resina de base tiene

(i) una densidad menor de 940 kg/m³, y

(ii) un MFR2 a 190°C/2,16 kg de 0,01 a 10 g/10 min,

y la composición tiene

(iii) un módulo de flexión comprendido entre 400 y 820 MPa.

ES 2 331 922 T3

Tal como se demuestra a continuación, la presente invención permite la preparación de tubos más flexibles que continúan cumpliendo los requisitos de resistencia a altas presiones.

Así, por ejemplo, las composiciones según la presente invención permiten la preparación de tubos más flexibles que se pueden doblar más fácilmente y, de este modo, se pueden arrollar más fácilmente en forma de rollo. Este hecho ofrece la ventaja de que se simplifica mucho la instalación de los tubos.

Al mismo tiempo, se obtiene una resistencia a la presión muy mejorada, de tal modo que los tubos se pueden utilizar para aplicaciones en las que convencionalmente solo se podían utilizar tubos constituidos por una composición poliolefínica con una densidad más elevada.

El término “resina de base” se refiere a la totalidad de los componentes poliméricos presentes en la composición de polietileno, según la presente invención, que habitualmente constituyen, como mínimo, el 90% en peso de la composición total. Preferentemente, la resina de base consiste en las fracciones (A) y (B), que comprende además, opcionalmente, una fracción de prepolímero en una cantidad de hasta el 20% en peso, preferentemente de hasta el 10% en peso, más preferentemente de hasta el 5% en peso de la resina de base total.

La densidad de la resina de base contenida en la composición de polietileno, según la presente invención, está comprendida en el intervalo medio, es decir, por debajo de 940 kg/m^3 , más preferentemente en el intervalo comprendido entre 910 y 940 kg/m^3 , aún más preferentemente en el intervalo comprendido entre 915 y 940 kg/m^3 , y de la forma más preferente en el intervalo comprendido entre 920 y 939 kg/m^3 , medida según la norma ISO 1183.

A pesar de la densidad de la resina de base, de 5 a 10 kg/m^3 unidades menores que la de las resinas convencionales, los tubos preparados a partir de la composición según la presente invención cumplen las clasificaciones de alta presión.

El caudal de masa fundida (MFR) y la relación de caudales (FRR) son propiedades importantes de la resina de base de polietileno, ya que el MFR y la FRR son indicaciones de la fluidez y, de este modo, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor caudal de masa fundida, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se mide según la norma ISO 1133, se indica en g/10 min y se determina a una temperatura de 190°C y diferentes cargas, tales como $2,16 \text{ kg}$ (MFR₂; ISO 1133), $5,0 \text{ kg}$ (MFR₅; ISO 1133) ó $21,6 \text{ kg}$ (MFR₂₁; ISO 1133). La relación de caudales, FRR, es la relación entre el MER_{peso1} y el MFR_{peso2}, es decir, FRR_{21/5} se refiere a la relación entre MFR₂₁ y MER₅.

En la presente invención, la resina de base de polietileno tiene preferentemente un MFR₂ de $0,01$ a $5,0 \text{ g/10 min}$, más preferentemente de $0,02$ a $1,0 \text{ g/10 min}$, y de la forma más preferente de $0,10$ a $0,50 \text{ g/10 min}$.

El módulo de elasticidad (E-módulo) se determina según la norma ISO 527. La composición de polietileno, según la presente invención, tiene preferentemente un módulo de elasticidad comprendido entre 400 y 900 MPa , más preferentemente comprendido entre 425 y 850 MPa , y de la forma más preferente comprendido entre 450 y 800 MPa .

Además, resulta preferente que el módulo de flexión de la composición de polietileno esté comprendido entre 400 y 800 MPa , más preferentemente entre 450 y 700 MPa , y de la forma más preferente entre 450 y 650 MPa .

El ensayo de impacto Charpy a baja temperatura determina la dureza de impacto y, en consecuencia, proporciona una manera de evaluar la resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP).

En una realización preferente de la presente invención, la composición de polietileno tiene una resistencia al impacto Charpy a 0°C , como mínimo, de 8 kJ/m^2 , y más preferentemente, como mínimo, de 10 kJ/m^2 , medida según la norma ISO 179.

La resistencia a la propagación rápida de grietas de las composiciones de polietileno también se puede determinar mediante un método llamado S4 (Small Scale Steady State, estado estacionario a pequeña escala), desarrollado en el Imperial College, Londres, y descrito en la norma ISO 13477:1977 (E). Los tubos según la presente invención alcanzan preferentemente una temperatura crítica, es decir, un valor de RCP-S4, de $+2^\circ\text{C}$ o menor, más preferentemente de $+1^\circ\text{C}$ o menor.

La resistencia a la propagación lenta de grietas se puede determinar según la norma ISO 13479:1997 en términos del número de horas durante las cuales un tubo con muesca soporta una determinada presión a una determinada temperatura antes de romperse.

La composición de polietileno del tubo según la presente invención tiene preferentemente una resistencia a la propagación lenta de grietas, como mínimo, de 165 horas, más preferentemente, como mínimo, de 500 horas, aún más preferentemente, como mínimo, de 1.000 horas, y de la forma más preferente, como mínimo, de 4.000 horas, a $5,4 \text{ MPa}$ de tensión circunferencial y 80°C según la norma ISO 1167.

Otra propiedad importante de los tubos es la puntuación de tensión admisible, que es la tensión circunferencial que un tubo está diseñado para soportar durante 50 años sin romperse, y se determina a diferentes temperaturas en términos de la resistencia mínima requerida (MRS) según la norma ISO/TR 9080. Así, MRS $8,0$ se refiere al hecho

ES 2 331 922 T3

de que el tubo es un tubo que soporta una tensión circunferencial de 8,0 MPa de calibre durante 50 años a 20°C, y similarmente MRS 10,0 se refiere al hecho de que el tubo soporta una tensión circunferencial de 10 MPa de calibre durante 50 años a 20°C.

5 La composición de polietileno del tubo según la presente invención tiene preferentemente una puntuación MRS, como mínimo, de 6,3, más preferentemente, como mínimo, de 8,0, y de la forma más preferente, de 10,0.

El índice de fluidificación por cizalla (SHI) es la relación entre las viscosidades de la resina de base de polietileno a diferentes tensiones de cizalladura y puede servir como medida de la amplitud de la distribución de pesos moleculares. 10 En la presente invención, las tensiones de cizalladura a 2,7 kPa y 210 kPa, así como a 5 kPa y 300 kPa, se utilizan para la determinación del SHI de la resina de base de polietileno. La definición y condiciones de medición se describen con detalle de la página 8, línea 29, a la página 11, línea 25, de WO 00/22040.

Preferentemente, la resina de base de polietileno tiene un $SHI_{(2,7/210)}$ menor de 20, más preferentemente menor de 15, y de la forma más preferente menor de 10. Resulta preferente que el intervalo de $SHI_{(2,7/210)}$ esté comprendido entre 1 y menos de 20.

También resulta preferente que el $SHI_{(5/300)}$ sea menor de 35, más preferentemente menor de 30 y de la forma más preferente menor de 25. El intervalo preferente de $SHI_{(5/300)}$ está comprendido entre 5 y menos de 35.

20 Debe indicarse que la composición de polietileno según la presente invención y, en consecuencia, también los tubos preparados a partir de la misma, no se caracterizan por ninguna de las características individuales definidas anteriormente, sino por la combinación de dichas características, tal como se definen en la reivindicación 1. Mediante la combinación única de dichas características es posible obtener una composición polimérica para tubos de rendimiento superior, particularmente con respecto a la flexibilidad, procesabilidad, rendimiento de presión, resistencia al impacto y resistencia a la propagación lenta y rápida de grietas.

Además, es importante resaltar la importancia de una buena procesabilidad de la composición de polietileno dirigida a aplicaciones de tubos. Es necesario un elevado peso molecular para alcanzar una buena resistencia a la presión y una fluencia baja. Se alcanza una procesabilidad mejorada mediante el diseño multimodal. Esto significa que, como 30 mínimo, están presentes en la composición utilizada para tubos según la presente invención una fracción de bajo peso molecular, que proporciona una mejor procesabilidad, y una fracción con un peso molecular elevado, que contribuye a la resistencia mecánica.

35 Habitualmente, una composición de polietileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno que han sido preparadas en diferentes condiciones de polimerización y han dado lugar a diferentes pesos moleculares (promedio en peso) para las fracciones, se designa "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas que constituyen la composición. Así, por ejemplo, una composición que consiste únicamente en dos fracciones se designa "bimodal".

40 La forma de la curva de distribución de pesos moleculares de un polietileno multimodal de este tipo, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción de peso polimérico en función de su peso molecular, mostrará dos o más máximos o, como mínimo, tendrá un aspecto significativamente extendido en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

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

50 La resina de base de polietileno de la composición según la presente invención es una resina de polietileno multimodal o, preferentemente, bimodal, que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno (A) y (B), en la que la fracción (A) tiene un peso molecular menor que la fracción (B). El término peso molecular, tal como se utiliza en el presente documento, indica el peso molecular promedio en peso M_w .

55 Preferentemente, la resina de base de polietileno según la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares (MWD) definida como la relación del peso molecular promedio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n de 5 a 25, más preferentemente de 5 a 20, y de la forma más preferente de 5 a 15.

60 Se conoce previamente el hecho de que se pueden utilizar, a efectos de preparar polímeros olefínicos multimodales, particularmente bimodales, tales como la resina de base de polietileno según la presente invención, dos o más reactores o zonas conectados en serie, tal como se describe en el documento EP 517 868, que se incorpora en el presente documento en su totalidad a título de referencia.

65 Las etapas principales de polimerización se llevan a cabo preferentemente como una combinación de polimerización en suspensión y polimerización en fase gaseosa. Preferentemente, la polimerización en suspensión se lleva a cabo

ES 2 331 922 T3

en un así denominado reactor de bucle. Opcional y ventajosamente, las etapas principales de polimerización pueden ir precedidas de una prepolimerización, en cuyo caso, de la forma más preferente, se produce del 1 al 5% en peso de la cantidad total de polímeros. El prepolímero puede ser un homopolímero o copolímero de etileno.

En el caso de que tenga lugar una prepolimerización, preferentemente todo el catalizador se carga en el primer reactor de prepolimerización y dicha prepolimerización se lleva a cabo como polimerización en suspensión. Dicha polimerización conduce a la obtención de menos partículas finas en los siguientes reactores y a la obtención de un producto más homogéneo al final del proceso. En general, esta técnica da lugar a una mezcla de polímero multimodal por polimerización con la ayuda de un catalizador, en la presente invención con la ayuda de un catalizador de sitio único.

El catalizador de sitio único utilizado en los ejemplos de la presente invención ha sido dado a conocer en el documento EP 1 462 464, ejemplo 5, catalizador 3.

El procedimiento según la presente invención para preparar la resina de base de la composición polimérica según la presente invención, como mínimo la fracción (A) o la fracción (B) se obtienen en una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único. Por ejemplo, la fracción (A), o alternativamente (B), se pueden preparar en presencia de un catalizador de sitio único, y la fracción (B), o alternativamente (A), se puede preparar en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

Sin embargo, resulta preferente que las dos fracciones (A) y (B) se preparen en presencia de un catalizador de sitio único.

Además, resulta preferente que la fracción (A) y la fracción (B) se polimericen en presencia del mismo catalizador de sitio único.

En la preparación de una resina de base de polietileno según la presente invención, resulta preferente que la fracción (A) se prepare en un reactor de bucle bajo ciertas condiciones con respecto a concentración de hidrógeno, monómero y comonómero, temperatura, presión, etc.

Además, resulta preferente que la fracción (B) se prepare en un reactor de fase gaseosa.

Además, preferentemente tras la polimerización, la fracción (A) que incluye el catalizador se transfiere al reactor, preferentemente un reactor de fase gaseosa, donde la fracción (B) se produce en diferentes condiciones.

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

Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción obtenidas de este modo, resulta muy preferente que la polimerización se lleve a cabo en un reactor de prepolimerización/reactor de bucle/reactor de fase gaseosa. Preferentemente, las condiciones de polimerización en el método de tres etapas preferente se seleccionan de tal modo que la fracción (A) se produce en una etapa, preferentemente el segundo reactor, mientras que la fracción (B) se obtiene en otra etapa, preferentemente el tercer reactor. Sin embargo, el orden de estas etapas se puede invertir.

En la presente invención, resulta preferente que la prepolimerización tenga lugar a una temperatura comprendida entre 40 y 70°C, más preferentemente entre 50 y 65°C, y preferentemente a una presión de 50 a 70 bar, más preferentemente de 55 a 65 bar.

En el segundo reactor, la temperatura de polimerización está comprendida preferentemente entre 60 y 100°C, más preferentemente entre 70 y 90°C, y preferentemente a una presión de 40 a 70 bar, más preferentemente de 50 a 60 bar.

En el tercer reactor, la temperatura de polimerización está comprendida preferentemente entre 60 y 105°C, más preferentemente entre 70 y 90°C, y preferentemente a una presión de 10 a 40 bar, más preferentemente de 15 a 20 bar.

La relación de pesos de las fracciones (A) y (B) está comprendida preferentemente entre 60:40 y 40:60, más preferentemente entre 55:45 y 45:55.

En la presente invención, la fracción (A) es un copolímero de etileno y la fracción (B) puede ser un homopolímero o copolímero de etileno. Resulta preferente que también la fracción (B) sea un copolímero de etileno.

Los comonómeros utilizados para las dos fracciones pueden ser idénticos o distintos.

Como comonómeros, se pueden utilizar diversas alfa-olefinas con de 4 a 20 átomos de carbono, pero los comonómeros se seleccionan preferentemente entre el grupo compuesto por 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-eicoseno. En una realización particularmente preferente, el comonómero es 1-buteno y/o 1-hexeno.

ES 2 331 922 T3

Preferentemente, la fracción (B) es un copolímero de etileno, y el comonomero utilizado es una alfa-olefina con 4, más preferentemente 6, o más átomos de carbono, más preferentemente es 1-hexeno o 1-octeno.

Como mínimo una de las fracciones (A) y (B) puede consistir también en etileno y dos o más unidades de comonomeros diferentes, por ejemplo, puede consistir en un terpolímero.

Si la composición según la presente invención comprende un terpolímero, el mismo es preferentemente un terpolímero de etileno y comonomeros de alfa-olefinas C_1 a C_{12} , y preferentemente el terpolímero es la fracción (B).

La cantidad de comonomero utilizado en la fracción (A) está preferentemente comprendida entre 0,1 y 3,0% en moles, más preferentemente de 0,2 a 2,0% en moles, y aún más preferentemente de 0,5 a 1,5% en moles.

La cantidad de comonomero utilizado en la fracción (B) está preferentemente comprendida entre 0,1 y 2,0% en moles, más preferentemente de 0,1 a 1,5% en moles, y aún más preferentemente de 0,2 a 1,0% en moles.

Además, resulta preferente que la fracción (A) tenga una densidad comprendida entre 920 y 962 kg/m³, más preferentemente entre 925 y 945 kg/m³, y de la forma más preferente entre 925 y 940 kg/m³.

Además, el caudal de masa fundida MFR2 (190°C/2,16 kg) de la fracción (A) está comprendido preferentemente entre 10 y 300 g/10 min, más preferentemente entre 50 y 140 g/10 min.

La composición de polietileno según la presente invención también puede comprender aditivos, tales como adyuvantes de proceso, antioxidantes, pigmentos, estabilizantes de UV y similares. Habitualmente, la cantidad de dichos aditivos es del 10% en peso o menor, sobre la base de la composición total.

La presente invención también se refiere a un tubo, particularmente a un tubo de presión, que comprende la composición de polietileno tal como se ha descrito anteriormente, así como a la utilización de una composición de este tipo para la preparación de un tubo, particularmente un tubo de presión.

El tubo según la presente invención se puede preparar de cualquier modo convencional, preferentemente por extrusión de la composición de poliolefina en una extrusora. Esta es una técnica bien conocida por la persona experta en la materia.

El tubo según la presente invención muestra una buena resistencia a la tensión, así como una flexibilidad elevada.

Métodos y ejemplos

Caudal de masa fundida (MFR)

El MFR se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, y se indica en g/10 min. Para resinas de polietileno, se aplica una temperatura de 190°C. El MFR se determina para diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) ó 21,6 kg (MFR₂₁).

Peso molecular

El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de pesos moleculares ($MWD = M_w/M_n$, donde M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se miden sobre la base de la norma ISO 1014-4:2003. Se utilizó un instrumento Waters 150CV plus con la columna 3 x HT&E de estiragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. El conjunto de columna se calibró utilizando una calibración universal con estándares estrechos de MWD PS (constante de Mark Houwings K: $9,54 \times 10^{-5}$ y a: 0,725 para PS, y K: $3,92 \times 10^{-4}$ y a: 0,725 for PE). La relación de M_w y M_n es una medida de la amplitud de la distribución, ya que cada uno de los mismos es influenciado por extremos opuestos de la "población".

Propagación rápida de grietas (S4)

La resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP) de un tubo se determina según la norma ISO 13477 (E). De acuerdo con el método RCP-S4, se somete a ensayo un tubo que presenta una longitud axial no menor de 7 diámetros de tubo. El diámetro exterior del tubo es aproximadamente de 110 mm o mayor y su grosor de pared es aproximadamente de 10 mm o mayor. Al determinarse las propiedades de RCP de un tubo en relación con la presente invención, el diámetro exterior y el grosor de pared se han seleccionado de 110 mm y 10 mm, respectivamente. Mientras que el exterior del tubo se encuentra a presión ambiente (presión atmosférica), el tubo se somete a presión internamente, y la presión interna en dicho tubo se mantiene constante a 0,5 MPa de presión positiva. El tubo y el equipo que lo rodea se termostatan a una temperatura predeterminada. Se han montado varios discos en un eje en el interior del tubo a efectos de impedir la descompresión durante el ensayo. Se lanza un proyectil en forma de cuchillo, con forma bien definida, hacia el tubo, cerca de su extremo en la así denominada zona de iniciación, a efectos de iniciar una grieta axial de recorrido rápido. La zona de iniciación se provee de un contrafuerte para evitar una deformación innecesaria del tubo. El equipo de ensayo se ajusta de tal modo que la iniciación de la grieta tiene lugar en el material involucrado

ES 2 331 922 T3

y se llevan a cabo un número de ensayos a diversas temperaturas. La longitud de la grieta axial en la zona de medición, que tiene una longitud total de 4,5 diámetros, se mide para cada ensayo y se representa en función de la temperatura de ensayo. Si la longitud de grieta supera los 4 diámetros, se concluye que la grieta se propaga. Si el tubo supera el ensayo a una determinada temperatura, dicha temperatura se baja sucesivamente hasta que se alcanza una temperatura

($T_{\text{crítica}}$) a la que el tubo ya no supera el ensayo.

Ensayo de presión en tubos sin muesca

El ensayo de presión en tubos sin muesca de 32 mm se lleva a cabo de acuerdo con la norma ISO 1167. El tiempo hasta la rotura se determina en horas.

Ensayo de presión en tubos con muesca

El ensayo de presión en tubos con muesca de 110 mm se lleva a cabo de acuerdo con la norma ISO 13479.

Ensayo de impacto Charpy con muesca

La resistencia al impacto se determina como resistencia al impacto Charpy de acuerdo con la norma ISO 179-1 como ensayo no instrumentado o la norma ISO 179-2 como ensayo instrumentado.

Módulo de flexión

El módulo de flexión se determina de acuerdo con la norma ISO 178 a una velocidad constante de 2 mm/min.

E-módulo

El módulo de elasticidad se determina de acuerdo con la norma ISO 527-2 (muestra de ensayo 1B), a una velocidad constante de 1 mm/min.

Parámetros reológicos

Los parámetros reológicos, tales como el índice de fluidificación por cizalla SHI y la viscosidad, se determinan utilizando un reómetro, preferentemente un reómetro Physica MCR 300 de Anton Paar. La definición y condiciones de medición se describen con detalle de la página 8, línea 29, a la página 11, línea 25, del documento WO 00/22040.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se introdujeron en un reactor de bucle de 50 dm³ 32 kg/h de propano y 8,3 g/h de hidrógeno y etileno. La temperatura de operación fue de 60°C y la presión de operación de 61 bar.

La suspensión se extrajo del reactor y se transfirió a un reactor de bucle de 500 dm³. El reactor se hizo funcionar a 85°C y 58 bar de presión. El catalizador de sitio único preparado tal como se da a conocer en el documento EP 1 462 464 se suministró continuamente a una velocidad de 29 g/min al reactor de bucle. Adicionalmente, se introdujeron continuamente etileno, 1-buteno, diluyente propano, e hidrógeno al reactor, de tal modo que la velocidad de producción del polímero fue de 35 kg/h, el MFR₂ del polímero fue de 110 g/10 min y la densidad de polímero fue de 939 kg/m³.

La suspensión se extrajo continuamente del reactor hacia una etapa de ignición en la que se eliminaron los hidrocarburos del polímero. A continuación, el polímero se transfirió a un reactor de fase gaseosa, en el que se prosiguió la polimerización. El reactor se hizo funcionar a 80°C de temperatura y 20 bar de presión. Se suministraron etileno, hidrógeno y 1-hexeno al reactor a efectos de obtener unas condiciones tales que la velocidad de producción del polímero fue de 34 kg/h. La productividad del catalizador fue de 2,4 kg/g de catalizador.

La relación entre las cantidades de polímero producidas en la suspensión (reactor 2) y en los reactores de fase gaseosa (reactor 3) fue de 51:49.

A continuación, el polímero se compactó con 1.500 ppm de estearato de calcio y 3.000 ppm de Irganox B225. El compuesto final tenía la densidad de 937 kg/m³ y MWD de 9,1.

A continuación, el material compactado se extruyó en tubos que presentan un diámetro externo de aproximadamente 110 mm y un grosor de aproximadamente 10 mm, y un diámetro de 32 mm y un grosor de 3 mm, respectivamente.

Los datos de condiciones de polimerización, composición de la resina y del tubo preparado a partir de la misma se indican en la tabla 1.

ES 2 331 922 T3

Ejemplo comparativo 1

Se preparó una resina de tubo mediante un procedimiento de tres etapas en un reactor de bucle de prepolimerización seguido, en primer lugar, de un reactor de bucle, y a continuación un reactor de fase gaseosa, tal como se describe en el ejemplo 1. La distribución fue de 2:42:56. No se utilizó ningún comonomero en los dos reactores de bucle consecutivos, mientras que se utilizó 1-buteno como comonomero en la fracción de alto peso molecular producida en el reactor de fase gaseosa en una cantidad tal que el contenido de comonomero 1-buteno del polímero resultante total fue del 2,9% en peso. Se utilizó un catalizador de tipo Ziegler-Natta tal como se da a conocer en el documento EP 688 794. Se determinó que el M_n del polímero final fue de 8.600 g/mol y el M_w fue de 240.000 g/mol. De este modo, la relación M_w/M_n fue de 28. En la tabla 1 se indican datos adicionales.

A continuación, el material se compactó con estabilizantes y negro de carbón, y se extruyó en tubos que presentaban un diámetro externo de aproximadamente 110 mm y un grosor de aproximadamente 10 mm, y un diámetro de 32 mm y un grosor de 3 mm, respectivamente.

TABLA 1

	Unidades	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
REACTOR DE PREPOLIMERIZACIÓN			
Temperatura	°C	60	50
Presión	Bar	61	64,2
Distribución	% en peso	0	2
REACTOR DE BUCLE			
Temperatura	°C	85	95
Presión	Bar	58	64
Concentración de C_2	% en moles	5,7	3,5
Relación H_2/C_2	mol/kmol	0,46	950
Relación C_4/C_2	mol/kmol	92	0
Distribución	% en peso	51	44
MFR_2	g/(10min)	110	325
Densidad	kg/m ³	939	972
Comonomero		1-buteno	
REACTOR DE FASE GASEOSA			
Temperatura	°C	80	85
Presión	Bar	20	19,5
Relación H_2/C_2	mol/kmol	0	50
Relación C_4/C_2	mol/kmol	-	200
Relación C_6/C_2	mol/kmol	4	-

ES 2 331 922 T3

	Unidades	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
Distribución	% en peso	49	54
Comonomero		1-hexeno	1-buteno
Densidad - resina de base	kg/m ³	936	940
COMPACTACIÓN	EXTRUSIONADORA	JSW CIM90P	JSWCIM460P
Alimentación	kg/h	217	
SEI	kWh/t	277	235
Temperatura de fusión	°C	222	285
PROPIEDADES DE LA RESINA COMPACTADA/TUBO PREPARADO			
Contenido en 1-hexeno	% en peso	1,3	0
Contenido en 1-buteno	% en peso	1,6	2,9
MFR ₂	g/(10 min)	0,45	
MFR ₅	g/(10 min)	1,4	0,85
MFR ₂₁	g/(10 min)		19
M _w	g/mol	157.000	240.000
M _n	g/mol	17.200	8.600
MWD		9,1	28
Densidad - compuesto	kg/m ³	937,2	951
SHI _(2,7/210)		8,6	29,4
SHI _(5/300)		15,2	52,5
Eta _{0,05}	Pa s	23.450	52.400
E-módulo	MPa	640	
Módulo de flexión	MPa	596	845
Resistencia al impacto a 0 °C	kJ/m ²	10	16
Resistencia al impacto a 20 °C	kJ/m ²	5,9	
Ensayo de presión en tubos sin muesca de 32 mm			
10,0 MPa a 20°C	h		> 4.719
12,0 MPa a 20°C	h	4.144	
4,6 MPa a 80 °C	h		6.321
5,1 MPa a 80 °C	h		2
5,4 MPa a 80 °C	h	6.259	
Ensayo de presión en tubos con muesca de 110 mm			
4,0 MPa a 80 °C	h		> 5.000
4,45 MPa a 80 °C	h	2.731	
Resistencia RCP, T _{crítica}	°C	+1	-4

ES 2 331 922 T3

REIVINDICACIONES

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

a. un copolímero de etileno como fracción (A), y

b. un homopolímero o copolímero de etileno como fracción (B),

teniendo la fracción (A) un peso molecular menor que la fracción (B), en el que la resina de base de polietileno se puede obtener en un procedimiento de polimerización en el que se utiliza un catalizador de sitio único (SSC) en la polimerización, como mínimo, de una de las fracciones (A) y (B), y la resina de base tiene

(i) una densidad menor de 940 kg/m³,

(ii) un MFR₂ a 190°C / 2,16 kg de 0,01 a 10 g/10 min

y la composición tiene

(iii) un módulo de flexión comprendido entre 400 y 820 MPa.

2. Composición de polietileno, según la reivindicación 1, en la que dicha composición de polietileno tiene una resistencia al impacto Charpy a 0°C, como mínimo, de 10 kJ/m², medida según la norma ISO 179.

3. Composición de polietileno, según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que dicha composición de polietileno tiene una temperatura crítica en el ensayo RCP-S4 de +2°C o menor, medida según la norma ISO 13477.

4. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición de polietileno tiene un valor de crecimiento lento de grietas en un ensayo de muesca de tubo según la norma ISO 13479 a 80°C y 5,4 MPa, como mínimo, de 165 horas.

5. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición de polietileno tiene una puntuación MRS, como mínimo, de 6,3, medida según la norma ISO/TR 9080.

6. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la distribución de peso molecular de la resina de base de polietileno está comprendida entre 5 y 25.

7. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción (A) es un copolímero de etileno y comonómeros de alfa-olefina C₄ a C₂₀.

8. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción (A) tiene una densidad comprendida entre 920 y 962 kg/m³.

9. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la fracción (A) tiene un caudal de masa fundida (190°C/2,16 kg) MFR₂ comprendida entre 10 y 300 g/10 min.

10. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la resina de polietileno la relación de pesos entre la fracción (A) y la fracción (B) está comprendida entre 60:40 y 40:60.

11. Procedimiento para la preparación de una composición de polietileno, que comprende una resina de base de polietileno, que comprende

a. un copolímero de etileno como fracción (A), y

b. un homopolímero o copolímero de etileno como fracción (B),

teniendo la fracción (A) un peso molecular menor que la fracción (B), en el que en la polimerización de, como mínimo, una de las fracciones (A) y (B), se utiliza un catalizador de sitio único (SSC), en el que la resina de base preparada

(i) tiene una densidad menor de 940 kg/m³, y

(ii) un MFR₂ a 190°C/2,16 kg de 0,001 a 10 g/10 min,

y la composición tiene

(iii) un módulo de flexión comprendido entre 400 y 820 MPa.

ES 2 331 922 T3

12. Tubo constituido por una composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

13. Utilización de una composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para la preparación de un tubo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65