



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 707**

51 Int. Cl.:
F16L 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04445027 .8**

86 Fecha de presentación : **12.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1574772**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Tubería de presión de polímero de etileno reticulado y un método para su preparación.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

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

72 Inventor/es: **Walter, Philipp;**
Malmberg, Anneli;
Oderkerk, Jeroen;
Palmiöf, Magnus;
Höjer, Lars;
Gustafsson, Bill y
Dreng, Tore

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Tubería de presión de polímero de etileno reticulado y un método para su preparación.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una tubería de presión de polímero de etileno reticulado con peróxido, y a un método para su preparación.

10 **Antecedentes de la invención**

Hoy en día, los materiales poliméricos se usan frecuentemente para tuberías para varios propósitos, tales como transportes de fluidos, es decir, transporte de líquido o gas, por ejemplo, agua o gas natural, durante el cual el líquido puede estar presurizado. Además, el fluido transportado puede tener temperaturas variables, usualmente dentro del intervalo de temperatura de alrededor de 0°C a alrededor de 100°C. Tales tuberías están hechas preferentemente de plástico de poliolefina, usualmente polietileno unimodal tal como polietileno de densidad media (MDPE; densidad: 0,930-0,942 g/cm³) y polietileno de alta densidad (HDPE; densidad: 0,945-0,965 g/cm³).

Según el documento WO 00/01765 se conoce una composición polimérica pensada para tuberías presurizadas para el transporte de gases y líquidos tales como agua fría. La composición comprende un polietileno multimodal con una densidad de 0,930-0,965 g/cm³, un MFR₅ de 0,2-1,2 g/10 min, un M_n de 8.000-15.000, un M_w de 180-330x10³, y una M_w/M_n de 20-35. El polietileno multimodal comprende adicionalmente una fracción de homopolímero de etileno de bajo peso molecular (LMW) y una fracción de copolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), teniendo dicha fracción de HMW un límite inferior de peso molecular de 3.500, y una relación en peso de la fracción de LMW a la fracción de HMW de (35-55) : (65-45).

Según el documento WO 03/033586 se conoce una tubería de polímero para fluidos calientes (temperatura por lo menos 60°C, usualmente 60-100°C, tal como 70-90°C). La tubería de polímero se caracteriza porque comprende un polietileno multimodal con una fracción de alto peso molecular (HMW) y una fracción de bajo peso molecular (LMW), en la que dicha fracción de HMW tiene una densidad de por lo menos 0,920 g/cm³, y que el polietileno multimodal tiene un tiempo hasta el fallo a 95°C y 3,6 MPa de por lo menos 165 h, determinado según la DIN 16 833 y un módulo de elasticidad de como mucho 900 MPa determinado según la ISO 527-2/1B.

Según el documento JP 2000009265 se conoce una tubería de presión de polietileno reticulado que consiste en un producto reticulado con silano. Para la producción de dicha tubería se usa un catalizador de un solo sitio y la resina base es polietileno.

Según el documento JP 11320651 se conoce una resina de polietileno modificado con un compuesto de silano para la producción de tuberías, en el que la reticulación se efectúa por medio de la química del silano. Se obtiene un polietileno por polimerización usando un compuesto de metaloceno.

Según el documento JP 10193468 se conoce un polietileno reticulado para la producción de tuberías, en el que la reticulación se realiza por medio de la química del silano. Se obtiene un polietileno reticulado usando un catalizador de polimerización de metaloceno y compuestos de silano.

La reticulación mejora, por ejemplo, la resistencia a la deformación térmica del polietileno y por lo tanto las tuberías para aplicaciones de agua caliente, tales como las tuberías para calefacción por suelo radiante, o para distribución de agua caliente están hechas usualmente de polietileno reticulado (PEX). Sin embargo, las tuberías de la técnica anterior tales como las tuberías de polietileno de alta densidad unimodal reticulado (HDPE-X) tienen varios inconvenientes. De este modo, para cumplir las altas demandas de la llamada norma de HDPE-X para aplicaciones de agua caliente y fría (por ejemplo, DIN 16 892/prEn ISO 12318) es necesario usar polietileno de una relativamente alta densidad. Esto supone que la tubería resultante es relativamente rígida. Esta rigidez se vuelve incluso más pronunciada cuando se aplican capas de barrera sobre o dentro del interior de la tubería.

Para mejorar la respuesta de reticulación y por lo tanto reducir el consumo de agente de reticulación, por ejemplo, peróxido, cuando se reticulan tuberías de polietileno, se desea generalmente usar un polímero de etileno de relativamente bajo índice de fusión (MFR), es decir, alto peso molecular. Sin embargo, esto da como resultado el inconveniente de pobre procesabilidad, es decir, una reducida velocidad de la línea en la extrusión.

Otro problema que puede surgir es insuficiente resistencia en fundido cuando se usan polímeros que tienen un MFR más alto para conseguir mejor extrudabilidad. En un sistema de fabricación de tuberías, en el que las tuberías de extruyen y reticulan en un sistema separado, se requiere resistencia en fundido para mantener la estabilidad dimensional de la tubería sin reticular parcialmente fundida hasta que se vuelve reticulada. En el peor caso, la falta de resistencia en fundido quiere decir que puede que no sea posible preparar una tubería a partir del polímero, porque el parísón de polímero se colapsa cuando sale del extrusor. Las resinas de MFR más alto tienen también más pobre reticulabilidad, lo que da como resultado que se debe usar una cantidad mayor de agente de reticulación o una dosis de irradiación más fuerte.

Es un objetivo de la presente invención eliminar o aliviar los problemas anteriormente mencionados de la técnica anterior y proporcionar una composición de polímero con respuesta de reticulación y flexibilidad mejoradas y con buena procesabilidad para formar una tubería.

5

Sumario de la invención

Según la presente invención se ha descubierto que los problemas e inconvenientes anteriormente mencionados de las tuberías de polímero de PE reticulado para fluidos tales como agua fría y caliente, se pueden superar o aliviar usando una composición de polímero específica para la tubería. Más particular, el polímero es un polímero de etileno preparado por polimerización catalizada en un solo sitio y que tiene una baja densidad y una estrecha distribución de peso molecular. El uso de un polímero de etileno catalizado en un solo sitio da mejor rendimiento en el ensayo de presión para un nivel de densidad dado que los correspondientes materiales de la técnica anterior. Por lo tanto, se puede usar un polímero de densidad más baja que da como resultado una tubería más flexible. Además, un polímero de más baja densidad también requiere menos energía para fundirse lo que es beneficioso con respecto a los costes para el procedimiento de fabricación de la tubería. Además, por el uso de un polímero de bajo MFR catalizado en un solo sitio, se necesita una cantidad más baja de agente de reticulación para llegar al grado requerido de reticulación. Alternativamente, se puede usar una resina de más bajo peso molecular, alcanzando aún un alto grado de reticulación. El más bajo peso molecular quiere decir que se puede conseguir una procesabilidad mejorada en extrusión lo que conduce a la mejora de la velocidad de producción.

De este modo, según un aspecto la presente invención proporciona una tubería de presión de polímero de etileno reticulado con peróxido, caracterizada porque comprende un polímero de etileno con una densidad de menos de 950 kg/m³ obtenido por polimerización con un catalizador de un solo sitio y que tiene un índice de pseudoplasticidad, SHI_{5/300} de menos de 20 y un MWD de <10.

Según otro aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar una tubería de polímero de etileno reticulado con peróxido, caracterizada porque comprende polimerizar etileno, opcionalmente junto con por lo menos un comonomero, con un catalizador de un solo sitio para proporcionar un polímero de etileno con una densidad de menos de 950 kg/m³ y que tiene un índice de pseudoplasticidad, SHI_{5/300} de menos de 20, formando con el polímero de etileno una tubería por extrusión y reticulándolo.

Otras ventajas y características distintivas de la invención aparecerán en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas.

35

Descripción detallada de la invención

Una característica crítica de la presente invención es que el polímero de etileno se obtiene por polimerización catalizada en un solo sitio. Como es bien sabido por el experto un catalizador de un solo sitio (SSC) es un tipo de catalizador con solo un tipo de sitio activo que produce polímeros con estrecha distribución de peso molecular e incluso distribución de comonomeros. Los ejemplos típicos de catalizadores de un solo sitio son los catalizadores de metalloceno que contienen un compuesto de metalloceno de un metal de transición. Los catalizadores de un solo sitio tales como los catalizadores de metalloceno son bien conocidos por el experto y no serán necesarios por lo tanto detalles adicionales con respecto a este aspecto. A modo de ejemplo se pueden mencionar sin embargo los siguientes catalizadores de un solo sitio preferidos:

Catalizador I: el complejo de metalloceno dicloruro de bis-(n-butilciclopentadienil)hafnio [(n-BuCp)₂HfCl₂];

Catalizador II: el complejo de metalloceno dicloruro de bis-(n-butilciclopentadienil)circonio [(n-BuCp)₂ZrCl₂]; y

Catalizador III: el complejo de metalloceno dibencil-bis-(n-butilciclopentadienil)hafnio [(n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂];

El cocatalizador preferido para ser usado con estos catalizadores de un solo sitio es metilalumoxano (MAO).

Preferentemente el catalizador está soportado sobre un soporte tal como sílice.

La resina preparada por la polimerización catalizada en un solo sitio de la invención es un polímero de etileno. Este polímero de etileno puede ser un homopolímero o copolímero de etileno.

El polímero de etileno es por lo menos unimodal. De este modo, puede ser unimodal o multimodal. La “modalidad” de un polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción de peso de polímero en función de su peso molecular. Si el polímero se produce en un procedimiento de varios reactores, utilizando reactores acoplados en serie y/o con reflujo usando diferentes condiciones en cada reactor, las diferentes fracciones producidas en los diferentes reactores cada una tendrá su propia distribución de peso molecular. Cuando las curvas de distribución de peso molecular de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto polimérico resultante total, esa curva mostrará dos o más máximos

o por lo menos estará claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Tal producto polimérico, producido en dos o más zonas de reacción, se llama bimodal o multimodal dependiendo del número de zonas. En lo siguiente todos los polímeros producidos de este modo en dos o más reactores se denominan “multimodales”. Se debe advertir aquí que también las composiciones químicas de las diferentes fracciones pueden ser diferentes. De este modo una o más fracciones pueden consistir en un copolímero de etileno, mientras que una o más de las otras puede consistir en un homopolímero de etileno.

Preferentemente, el polímero de etileno es unimodal o bimodal. Lo más preferentemente es unimodal.

10 Cuando el polímero de etileno es un copolímero e incluye un comonomero, tal como por ejemplo, un polímero de etileno bimodal que comprende una fracción de bajo peso molecular de homopolímero de etileno y una fracción de alto peso molecular de un copolímero de etileno, el comonomero se puede seleccionar de varias alfa-olefinas con 3-8 átomos de carbono y copolímeros poliinsaturados lineales y sustituidos. Además, el uso de dienos como comonomeros incrementa el nivel de insaturación en el polímero y de este modo es un modo de mejorar adicionalmente la reticulabilidad. Preferentemente, el comonomero se selecciona del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1,7-octadieno y 7-metil-1,6-octadieno. La cantidad de comonomero es preferentemente tal que comprende 0-3% en moles, más preferentemente 0-1,5% en moles y lo más preferentemente 0-0,5% en moles del polímero de etileno.

20 Las proporciones de las fracciones de bajo peso molecular y alto peso molecular (también conocido como el “split” entre las fracciones) se deben seleccionar apropiadamente. Más particularmente, se prefiere que la relación en peso entre la fracción de bajo peso molecular y la fracción de alto peso molecular resida en el intervalo (30-70) : (70-30), más preferentemente (40-60) : (60-40).

25 Para la preparación del polímero de etileno de la presente invención se pueden usar métodos de polimerización bien conocidos por el experto, con la condición de que el catalizador sea un catalizador de un solo sitio como se describe anteriormente.

La tubería de polímero de la presente invención está reticulada con peróxido. La reticulación del polietileno se conoce previamente. Tal reticulación se puede llevar a cabo de varios modos, tales como reticulación por radiación, reticulación con peróxido, reticulación con grupos reticulables, reticulación con ionómero, o combinaciones de tales procedimientos. En la reticulación por radiación, la reticulación tiene lugar siendo irradiado el polímero con radiación de alta energía, tal como radiación con electrones, mientras que en la reticulación con peróxido, la reticulación tiene lugar por la adición de compuestos de peróxido, tal como peróxido de dicumilo, que forma radicales libres. Al reticular con grupos reticulables, se insertan grupos reactivos en el plástico, reaccionando dichos grupos entre sí desarrollando enlaces covalentes. En la reticulación con ionómero, el polímero contiene grupos ionizables, que reaccionan con reactivos de reticulación iónicos polivalentes desarrollando enlaces iónicos.

40 La reticulación en la presente invención se consigue por reticulación con peróxido.

Un rasgo característico del polímero de etileno de la presente invención es que tiene una baja densidad de menos de 950 kg/m³, preferentemente como mucho 947 kg/m³, y lo más preferentemente 932-947 kg/m³. Esta baja densidad que se hace posible por la polimerización catalizada en un solo sitio del polímero de etileno, tiene varias ventajas. La baja densidad del polímero quiere decir que la tubería preparada con él es más flexible. Esto es importante entre otras cosas para tuberías para, por ejemplo, calefacción por suelo radiante. Adicionalmente, una densidad más baja de la resina de base de polímero de etileno quiere decir una cristalinidad más baja que a su vez quiere decir que se requiere menos energía para fundir el polímero. Esto da como resultado una velocidad de producción mejorada cuando se fabrica la tubería. Más adicionalmente e importantemente, el polímero de etileno catalizado en un solo sitio de baja densidad/cristalinidad de la presente invención sorprendentemente da el mismo o mejorado rendimiento del ensayo de presión que los materiales de la técnica anterior con más alta densidad/cristalinidad. Otro modo de expresar esto es que se puede obtener un cierto rendimiento del ensayo de presión con una tubería más flexible según la presente invención que con un material tradicional con más alta densidad y cristalinidad.

55 El polímero de etileno catalizado en un solo sitio de la presente invención tiene una estrecha distribución de peso molecular como se define por su índice de pseudoplasticidad (SHI). El SHI es la relación de la viscosidad compleja (η^*) a dos diferentes tensiones de cizalladura y es una medida de la anchura (o estrechez) de la distribución de peso molecular. Según la presente invención el polímero de etileno tiene un índice de pseudoplasticidad $SHI_{5/300}$, es decir una relación de la viscosidad compleja a 190°C y una tensión de cizalladura de 5 kPa (η_{5}^*) y la viscosidad compleja a 190°C y una tensión de cizalladura de 300 kPa (η_{300}^*), de menos de 20, preferentemente menos de 15.

60 Otro modo de medir la distribución de peso molecular (MWD) es por GPC. Los pesos moleculares aparentes (M_w y M_n) y la distribución de peso molecular (MWD, M_w/M_n) se determinaron usando un instrumento Waters 150CV+ equipado con detectores tanto de índice de refracción (RI) como de viscosidad intrínseca. Las muestras se disolvieron en triclorobenceno y las medidas se llevaron a cabo a 140°C. El GPC se calibró con estándares de poliestireno de estrecha MWD y la curva de calibración se convirtió a polietileno lineal usando las constantes de Mark-Houwink.

La distribución de peso molecular (valor de MWD) tal como se mide por el método de GPC explicado anteriormente es según la presente invención menor de 10, preferentemente menor de 7 y lo más preferentemente menor de

5. La estrecha distribución de peso molecular del polímero de etileno de la presente invención da el beneficio de la reticulabilidad mejorada, es decir, se requiere menos peróxido o radiación para obtener cierto grado de reticulación comparado con los polímeros de tuberías conocidos tales como los polímeros catalizadores con CrO_3 . Alternativamente, a una cantidad predeterminada de peróxido o irradiación, se puede usar un polímero de más bajo peso molecular (más alto MFR). Según la presente invención la ausencia de colas de muy alto peso molecular en polímeros catalizados en un solo sitio da como resultado reticulabilidad mejorada. Los polímeros de bajo peso molecular requieren una cantidad más alta de peróxido para conseguir una estructura de red eficiente.

Otra característica preferida de la presente invención es que permite el uso de un polímero de etileno de catalizador de un solo sitio de bajo peso molecular mientras se obtiene aún una buena respuesta de reticulación. Esto se ilustra por la viscosidad compleja a una tensión de cizalladura de 5 kPa/190°C, η^* (a 5 kPa, 190°C), que es una medida indirecta del peso molecular. Por encima de un peso molecular crítico M_c la viscosidad de baja velocidad de cizalladura de las masas fundidas de polímero lineal es función exponencial del peso molecular, es decir, $\eta_0 = kM_w^{3.4}$ (véase Dealy, J.M. and Wissburn K.F. Melt rheology and its role in plastics processing, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990). Según una realización preferida de la invención el polímero de etileno tiene una viscosidad compleja a una tensión de cizalladura de 5 kPa/190°C, $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$, de por lo menos 5.000 Pa.s, más preferentemente por lo menos 25.000 Pa.s.

Según otra característica aún más preferida de la invención el polímero de etileno tiene un MFR_{21} de 0,1-40 g/10 min, más preferentemente 0,1-15 g/10 min. El MFR o índice de fusión se determina según la ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la plasticidad, y por consiguiente la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alto sea el índice de fusión, más baja será la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C y a diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR_2), 5,0 kg (MFR_5) o 21,6 kg (MFR_{21}).

Generalmente, las tuberías de polímero se fabrican por extrusión, o, en menor medida, por moldeo por inyección. Una planta convencional para extrusión a tornillo de tuberías de polímero de PEX comprende un extrusor de uno o dos tornillos, una boquilla, un dispositivo de calibración, una unidad de reticulado, equipo de refrigeración, un dispositivo de estiramiento, y un dispositivo para cortar o para enrollar la tubería. El polímero, pre-empapado con una cantidad apropiada de peróxido se extruye con la forma de una tubería en el extrusor y a continuación la tubería se reticula en la unidad de reticulación. Esta etapa del procedimiento requiere que la tubería tenga suficiente resistencia en fundido de modo que la tubería sin reticular no se colapse antes de que llegue a la unidad de reticulación. Esta técnica de extrusión en tornillo es bien conocida por el experto y no deben ser necesarios aquí por lo tanto detalles adicionales con respecto a este aspecto.

Otro tipo de extrusión de tuberías de polímero es la llamada extrusión con pistón en la que se carga discontinuamente polvo de polímero empapado en peróxido en un cilindro de extrusión y se comprime con un pistón en la zona caliente del cilindro de extrusión. La fusión y la reticulación del polímero tienen lugar simultáneamente. Después de que se ha comprimido una carga se eleva el pistón, la tubería reticulada se expulsa y se introduce otra carga de polímero dentro del cilindro de extrusión.

La tubería de la presente invención se prepara por extrusión y más particularmente por extrusión con tornillo o extrusión con pistón. Las tuberías reticuladas con peróxido se fabrican por extrusión con tornillo o extrusión con pistón, mientras que las tuberías reticuladas por irradiación se fabrican solo por extrusión con tornillo.

Tal como se indica anteriormente, un problema que se puede encontrar, particularmente cuando se incrementa la producción usando un polímero que tiene un MFR más alto, cuando se extruye una tubería de polímero y se reticula en una unidad de reticulación separada aguas abajo, es que el parísón de polímero que sale del extrusor tiene insuficiente resistencia en fundido. Esto puede dar como resultado que el parísón se colapse de modo que no sea posible preparar una tubería.

Según una realización preferida de la invención este problema de insuficiente resistencia en fundido se supera añadiendo una pequeña cantidad de peróxido al polímero antes de la extrusión para descomponer el peróxido durante la extrusión e introduciendo ramificaciones de cadena larga en el polímero. La ramificación de cadena larga introducida durante la extrusión da al polímero que sale del extrusor resistencia en fundido mejorada de modo que el parísón de la tubería no se colapse, sino que mantenga su forma hasta que llegue a la unidad de reticulación aguas abajo donde se reticula hasta el grado final de reticulación. El peróxido añadido para introducir la ramificación de cadena larga debe tener una temperatura de descomposición por debajo de alrededor de 150°C para descomponerse fácilmente durante la extrusión. La cantidad de tal peróxido añadido debe ser suficiente para introducir la cantidad deseada de ramificación de cadena larga, y debe preferentemente ser menor de 500 ppm, más preferentemente 50-500 ppm, y aún más preferentemente 100-500 ppm. El peróxido usado para la reticulación de la tubería en la unidad de reticulación aguas abajo debe tener una temperatura de descomposición más alta tal como por lo menos 150°C, preferentemente por lo menos 160°C, y más preferentemente 160-200°C. La más alta temperatura de descomposición de este segundo peróxido debe asegurar que no se descompone prematuramente durante la extrusión del polímero.

Para facilitar adicionalmente la comprensión de la invención, se ilustrará ahora por medio de los ejemplos no limitantes de las realizaciones preferidas así como los ejemplos comparativos fuera de la invención.

ES 2 305 707 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

5 En un reactor de polimerización de 17 litros se polimerizó etileno con el catalizador I soportado en sílice anteriormente identificado con MAO como cocatalizador en forma de polímero de etileno unimodal (SSPE R2). Se prepararon cuatro lotes de polímero y se combinaron por mezcla en seco para dar 10 kg de polímero. El medio de polimerización era isobutano, temperatura 90°C, presión parcial de etileno 7,5 bar y alimentación continua de etileno.

10 El polímero resultante tenía una densidad (ISO 1183-1987 E) de 940 kg/m³, un SHI_{5/300} de 4,5, una $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 114.200 Pa.s, un MFR₂₁ de 1,2 g/10 min, un Mw (GPC) de 280.000 g/mol, y un valor de MWD de 2,3. El contenido de gel del polímero (determinado según la ASTM D 2765) era 98% con 0,4% de peróxido, di-terc-butil-peróxido (DTBP).

15 Ejemplo 2

En un reactor de polimerización de 8 litros se polimerizó etileno en isobutano, 54°C, presión parcial de etileno 9,8 bar y alimentación continua de etileno en un polietileno unimodal con el catalizador III anteriormente identificado con MAO como cocatalizador. Se produjeron diez lotes y se combinaron.

20 El polímero resultante tenía una densidad de 946 kg/m³, SHI_{5/300} de 4,0, $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 101.500 Pa.s, un MFR₂₁ de 1,0 g/10 min, un Mw (GPC) de 315 000 g/mol, y una MWD de 2,3.

Ejemplo 3

25 En un reactor de polimerización de 17 litros se polimerizó etileno con el catalizador II soportado en sílice anteriormente identificado con MAO como cocatalizador en forma de polímero de etileno unimodal (SSPE R3). Se prepararon cuatro lotes de polímero y se combinaron por mezcla en seco para dar 10 kg de polímero. Medio isobutano, temperatura 90°C, presión parcial de etileno 7,5 bar. Alimentación continua de etileno e hidrógeno.

30 El polímero resultante tenía una densidad de 952 kg/m³, un SHI_{5/300} de 3,2, un $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 5.200 Pa.s, un MFR₂₁ de 31 g/10 min, un Mw (GPC) de 120.000 g/mol y una MWD de 2,2. El contenido en gel del polímero (determinado según la ASTM D 2765) era 49% con 0,4% de peróxido, DTBP y 81% con 0,7% de peróxido.

35 Ejemplo 4

En un reactor de polimerización de 8 litros se polimerizó etileno con el catalizador I soportado en sílice anteriormente mencionado con MAO como cocatalizador en forma de polietileno unimodal (SSPE 2157-6). Se produjeron seis lotes de polímero y se combinaron por mezcla en seco.

40 El polímero resultante tenía una densidad de 946 kg/m³, un SHI_{5/300} de 9,2, un $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 20.500 Pa.s, un MFR₂₁ de 10,5 g/10 min, un Mw (GPC) de 160.000 g/mol, y una MWD de 3,4. El contenido de gel del polímero (determinado según la ASTM D 2765) era 65% con 0,4% de peróxido, DTBP y 87% con 0,7% de peróxido.

45 Ejemplo 5

Se usaron polímeros de la presente invención y polímeros comparativos de la técnica anterior para preparar tuberías reticuladas. Los polímeros usados eran como sigue:

50 Polímero A (SSPE resina R2): el polímero del Ejemplo 1;

Polímero B (SSPE R8-2): el polímero del Ejemplo 2;

55 Polímero C (SSPE 40927): En un reactor de polimerización de 8 litros se polimerizó etileno en dos etapas con catalizador III soportado en sílice con isobutano como medio de reacción y una temperatura de polimerización de 75°C. La presión de polimerización total era 19,3 bar en la primera etapa. Se usó hidrógeno en una cantidad para dar un polímero con un MFR₂ de 100 g/10 min. En la segunda etapa, se produjo copolímero de alto peso molecular con 1-hexeno como comonomero. Se produjeron diez lotes y se mezclaron en seco para dar 10 kg. El polímero tenía una densidad de 947,5 kg/m³, un $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 28.000 Pa.s, un MFR₂₁ de 2,4 g/10 min, un SHI_{5/300} de 12,5, un Mw de 210.000 y una MWD de 7,0.

60 El polímero se reticuló y se le dio la forma de tuberías de 16x2 mm en un procedimiento de PEX-a de extrusión con tornillo con una unidad de reticulación separada. La masa fundida de polímero sin reticular tenía suficiente resistencia en fundido al salir de la extrusión.

65 Polímero D (SSPE 40913): En un reactor de polimerización de 8 litros se polimerizó etileno con catalizador III soportado en sílice con isobutano como medio de reacción y una temperatura de polimerización de 96°C. La presión parcial de etileno era de 7,2 bar. La alimentación de etileno era continua con 54 ppm de H₂. Se produjeron y se

ES 2 305 707 T3

combinaron diez lotes. El polímero tenía una densidad de 947 kg/m^3 , un $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 39.900 Pa.s , un MFR_{21} de $2,2 \text{ g/10 min}$, un $\text{SHI}_{5/300}$ de $3,9$, un Mw de 240.000 y una MWD de $2,3$.

El polímero preempapado se reticuló y se le dio la forma de tuberías de $16 \times 2 \text{ m}$ en un procedimiento de PEX-a de extrusión en tornillo con una unidad de reticulación separada. El material polimérico tenía buena reticulabilidad cuando el contenido de gel de las tuberías era 79% con $0,5\%$ de peróxido, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexino (DYBP).

Polímero E (SSPE 5340) (fuera del alcance de la invención): se preparó un polímero unimodal en un procedimiento en suspensión con un catalizador III. El polímero tenía una densidad de 934 kg/m^3 , un $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 6.770 Pa.s , un MFR_2 de $0,9 \text{ g/10 min}$, un MFR_{21} de 20 g/10 min , un $\text{SHI}_{5/300}$ de $4,7$, un Mw de 142.000 y una MWD de $3,1$. El polímero se extruyó en forma de tuberías de 32 mm y a continuación las tuberías se reticularon por irradiación. El contenido de gel era $70,5\%$ con una dosis de irradiación de 120 kGy y 75% con una dosis de irradiación de 140 kGy .

Polímero F (SSPE 1611) (fuera del alcance de la invención): se preparó un polímero bimodal en un procedimiento en suspensión-fase gaseosa con catalizador I. El primer componente era un homopolímero de etileno con $\text{MFR}_2=13$. En la segunda etapa 1-hexeno sirvió como comonomero. El material polimérico tenía una densidad de 932 kg/m^3 , un $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 6.900 Pa.s , un MFR_2 de $1,1 \text{ g/10 min}$, un MFR_{21} de 28 g/10 min , un $\text{SHI}_{5/300}$ de $6,3$, una Mw de 150.000 y una MWD de $3,5$. El polímero se extruyó en forma de tuberías de 32 mm y a continuación las tuberías se reticularon por irradiación. El contenido de gel era 63% con una dosis de irradiación de 160 kGy .

Ejemplo comparativo 1

Polímero G: un polímero de etileno unimodal catalizado con CrO_3 comparativo con una densidad de 955 kg/m^3 , un $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 374.800 Pa.s , un MFR_{21} de 3 g/10 min y un $\text{SHI}_{5/300}$ de 91 . El contenido de gel del polímero (determinado según la ASTM D 2765) era 98% con $0,4\%$ de peróxido, DTBP.

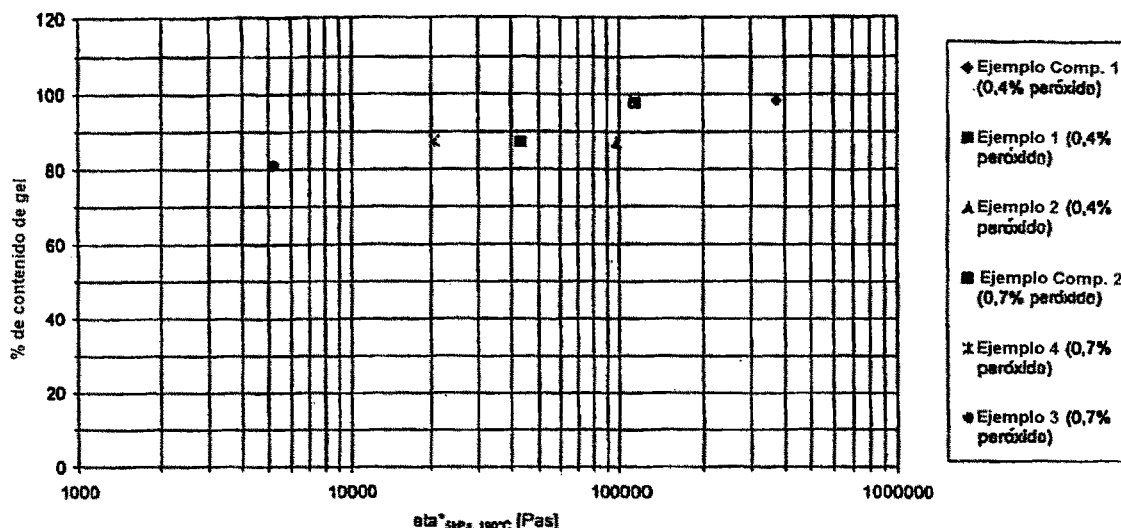
Ejemplo comparativo 2

Polímero H: un polímero de etileno unimodal catalizado con CrO_3 comparativo con una densidad de 956 kg/m^3 , un $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 43.400 Pa.s , un MFR_{21} de 11 g/10 min y un $\text{SHI}_{5/300}$ de 33 . El contenido de gel del polímero (determinado según la ASTM D 2765) era 87% con $0,7\%$ de peróxido.

Ejemplo comparativo 3

Polímero I: un polímero de etileno unimodal catalizado con CrO_3 comparativo con una densidad de 944 kg/m^3 , un $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$ de 50.400 Pa.s , un MFR_{21} de 10 g/10 min y un $\text{SHI}_{5/300}$ de 38 .

Reticulabilidad



Debido a su estrechez, los polímeros de la invención se reticulan eficientemente en un amplio intervalo de viscosidad. Por ejemplo, con un contenido de peróxido fijado se puede usar una resina de más baja viscosidad y el grado de reticulación aún será el mismo (compárese los Ejemplos 3 y 4 con el Ejemplo comparativo 2; y el Ejemplo 1 con el Ejemplo comparativo 1). Alternativamente, usando una resina de viscosidad ligeramente más alta, se puede usar menos peróxido para obtener un cierto grado de reticulación (compárese el Ejemplo 2 con el Ejemplo comparativo 2).

ES 2 305 707 T3

Rendimiento de presión

Con el material del Ejemplo 1 (R2) se formaron tuberías de 16x2 mm en el procedimiento de RAM/Engel. El contenido de gel de las tuberías era 92%.

Con el material del Ejemplo 2 (R8-2) se formaron tuberías de 16x2 mm en el procedimiento de RAM/Engel. El contenido de gel de las tuberías era 78%.

Con el Ejemplo E (5340) (fuera del alcance de la invención) se extruyeron tuberías de 32 mm y a continuación las tuberías se reticularon por irradiación. El contenido de gel de las tuberías era 70,5%.

Con el Ejemplo F (1611) (fuera del alcance de la invención) se extruyeron tuberías de 32 mm y a continuación las tuberías se reticularon por irradiación. El contenido de gel de las tuberías era 63%.

Las tuberías se ensayaron para ver la resistencia a la presión y la flexibilidad. Los ensayos de resistencia a la presión se llevaron a cabo según la DIN 16892/prEN 12318 a 95°C y a una tensión circular de 4,8; 4,6 y 4,4 MPa, respectivamente. El requerimiento en estas condiciones es un tiempo hasta el fallo de por lo menos 1 h; 165 h y 1.000 h, respectivamente, en una tubería reticulada a $\geq 70\%$ (peróxido); $\geq 60\%$ (irradiación). Los resultados aparecen en la Tabla 1. Se concluye que las tuberías reticuladas hechas del material según la invención cumplen los requerimientos. Por ejemplo, el material A (densidad de la resina base 940) dio resultados 18; 918, y >4.850 horas a 4,8; 4,6 y 4,4, respectivamente.

TABLA 1

Tubería de PEX hecha de	Densidad de la resina base kg/m ³	SHI _{5/300}	Sistema catalizador	Temperatura °C	Resistencia a la presión a 4,4 MPa (h)	Resistencia a la presión a 4,6 MPa (h)	Resistencia a la presión a 4,8 mPa (h)
Polímero A (invención)	940	4,5	Un solo sitio	95	>4.847	918	18
Polímero B (invención)	946	4,0	Un solo sitio	95		>933	>858
Polímero E (fuera del alcance de la invención)	934	4,7	Un solo sitio	95		>200	4

Es evidente de la Tabla 1 que debido a su estrechez reológica, los polímeros de la invención permiten el uso de una densidad más baja del polímero base mientras aún cumplen los requerimientos de resistencia a la presión. Además, se pueden usar también materiales que tienen una viscosidad más baja teniendo suficiente reticulabilidad.

Flexibilidad

Se determinó la flexibilidad de la tubería con el ensayo del módulo E de flexión. El módulo E de flexión de muestras de tubería reticulada se determinó en un ensayo de doblado en 3 puntos conforme con la ISO 178, velocidad de ensayo 2 mm/min. Para el ensayo, se cortaron muestras rectangulares de 2,5x6 mm de las tuberías reticuladas de diámetro de 16 mm en dirección longitudinal. Las muestras se analizaron con el lado convexo hacia arriba. Los resultados aparecen en la Tabla 2.

ES 2 305 707 T3

TABLA 2

	Densidad de la resina base kg/m ³	Módulo E de la muestra de tubería	Densidad de la muestra de tubería kg/m ³
Ej. Comp. 1	955	382 (contenido de gel 84%)	934,4 (contenido de gel 84%)
Ej. Comp.3	944		929,6 (contenido de gel 81%)
Ejemplo 1	940	251 (contenido de gel 92%)	925,7 (contenido de gel 92%)
Ejemplo 2	946	336 (contenido de gel 78%)	927 (contenido de gel 78%)

Las tuberías reticuladas según el Ejemplo Comparativo 1 son rígidas y cumplen los requerimientos de rendimiento del ensayo de presión de los estándares relevantes. Las tuberías relevantes del Ejemplo Comparativo 3 son más flexibles pero no pasan los requerimientos del rendimiento de presión. Las tuberías reticuladas del Ejemplo 1 y 2 son flexibles y cumplen los requerimientos de rendimiento de presión.

Aunque la invención se ha descrito anteriormente con referencia a un polímero de etileno especificado, se debe entender que este polímero de etileno puede incluir varios aditivos tales como cargas, antioxidantes, estabilizantes de UV, ayudas de proceso, etc. como es sabido y es convencional en la técnica. Además, la tubería hecha del polímero de etileno especificado puede ser una tubería de una sola capa o formar parte de una tubería multicapa que incluye capas adicionales de otros materiales de tubería.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una tubería de presión de polímero de etileno reticulado con peróxido, que comprende un polímero de etileno con una densidad de no menos de 950 kg/m³ obtenido por polimerización con un catalizador de un solo sitio y que tiene un índice de pseudoplasticidad, $SHI_{5/300}$ de menos de 20 y una MWD de <10.
2. Una tubería según la reivindicación 1, en la que el polímero de etileno tiene un índice de pseudoplasticidad, $SHI_{5/300}$ de menos de 15.
- 10 3. Una tubería según la reivindicación 1 o 2, en la que el polímero de etileno tiene una viscosidad compleja a una tensión de cizalladura de 5 kPa/190°C, $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$, de por lo menos 5.000 Pa.s.
4. Una tubería según la reivindicación 3, en la que el polímero de etileno tiene una viscosidad compleja a una tensión de cizalladura de 5 kPa/190°C, $\eta^*_{5 \text{ kPa}/190^\circ\text{C}}$, de por lo menos 25.000 Pa.s.
- 15 5. Una tubería según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el polímero de etileno tiene una densidad de 928-947 kg/m³.
- 20 6. Una tubería según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de etileno tiene un MFR₂₁ de 0,1-40 g/10 min, preferentemente de 0,1-15 g/10 min y lo más preferentemente 0,5-4 g/10 min.
7. Una tubería según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la tubería de 16x2 mm reticulada tiene un módulo E de flexión de menos de 350 MPa.
- 25 8. Una tubería según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero de etileno es multimodal, preferentemente bimodal.
9. Un método para preparar una tubería de presión de polímero de etileno reticulado con peróxido, que comprende polimerizar etileno, opcionalmente junto con por lo menos un comonomero, con un catalizador de un solo sitio para proporcionar un polímero de etileno con una densidad de menos de 950 kg/m³ y que tiene un índice de pseudoplasticidad, $SHI_{5/300}$ de menos de 20, formar con el polímero de etileno una tubería por extrusión y reticularla.
- 30 10. Un método según la reivindicación 9, en el que el etileno se polimeriza en por lo menos dos etapas de polimerización para proporcionar un polímero de etileno multimodal, preferentemente bimodal.
- 35 11. Un método según la reivindicación 9 o 10, en el que el polímero de etileno se reticula en una etapa de reticulación separada después de la extrusión.
- 40 12. Un método según la reivindicación 11, en el que se añade un peróxido que se descompone durante la extrusión al polímero de etileno antes de la extrusión para obtener una resistencia en fundido mejorada.
13. Un método según la reivindicación 12, en el que el peróxido que se descompone durante la extrusión se añade en una cantidad de menos de 500 ppm.