

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 920**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2005** **E 05746191 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013** **EP 1753812**

54 Título: **Resinas de polietileno para accesorios de tubería**

30 Prioridad:

09.06.2004 EP 04253420

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.09.2013

73 Titular/es:

**INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)
SCHELDELAAN 482
2040 ANTWERPEN, BE**

72 Inventor/es:

GODON, PASCALE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 423 920 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

Resinas de polietileno para accesorios de tubería

5 La presente invención se relaciona con resinas de polietileno, más particularmente con aquellas adecuadas para uso como tuberías, aditamentos o accesorios de tubería, y con un proceso para producir dichas resinas. La presente invención también se relaciona con el uso de compuestos de polietileno que comprenden dichas resinas para la fabricación de tuberías o accesorios de tubería, y con dichos accesorios en sí mismos.

Las poliolefinas tales como polietilenos que tienen alto peso molecular de manera general han mejorado las propiedades mecánicas sobre sus contrapartes de bajo peso molecular. Sin embargo, las poliolefinas de alto peso molecular pueden ser difíciles de procesar y pueden ser costosas de producir.

10 Para muchas aplicaciones HDPE, es importante el polietileno con dureza mejorada, fuerza y resistencia al agrietamiento por esfuerzos ambientales (ESCR). Estas propiedades mejoradas se pueden alcanzar más fácilmente con polietileno de alto peso molecular. Sin embargo, cuando aumenta el peso molecular del polímero, se reduce la capacidad de procesamiento de la resina. Al proporcionar un polímero con una distribución de alto peso molecular amplia o bimodal (MPD), se retienen las propiedades deseadas que son características de resinas de alto peso molecular mientras que se mejora la capacidad de procesamiento, particularmente capacidad de extrusión.

20 Son conocidas las resinas de polietileno para la producción de tuberías y accesorios. Las resinas para tubería requieren alta rigidez (resistencia a la ruptura por fluencia), combinada con una alta resistencia contra el crecimiento lento de grietas así como también con resistencia a la propagación de grietas que produce dureza al impacto. Sin embargo, subsiste la necesidad de mejorar la resistencia a la ruptura por fluencia de resinas para tubería disponibles actualmente, mantener la resistencia contra crecimiento lento de grietas y la rápida propagación de grietas por lo menos a un nivel constante. Esto permitiría un aumento en la clasificación de presión de dichas tuberías.

25 Se utilizan ampliamente las tuberías de polietileno ya que son ligeras y se pueden ensamblar fácilmente mediante soldadura por fusión. Las tuberías de polietileno también tienen buena flexibilidad y resistencia al impacto, y están libres de corrosión. A menos que se refuercen las tuberías de polietileno, sin embargo se limitan en su resistencia hidrostática por el inherente bajo límite elástico del polietileno. Se acepta de manera general que a mayor densidad del polietileno, mayor será la resistencia hidrostática a largo plazo. Se conocen en la técnica resinas para tubería que son denominadas por los nombres "PE 80" y "PE 100". Esta clasificación se describe en ISO 9080 e ISO 12162. Estas son resinas de polietileno que cuando se utilizan para la formación de tuberías de dimensiones específicas, sobreviven a una prueba de presión a largo plazo a diferentes temperaturas durante un periodo de 5,000 horas. La extrapolación de acuerdo con la ISO 9080 muestra que tienen una tensión extrapolada de 20° C/ 50 años en un menor nivel de predicción (97.5% de nivel de confianza - "LPL") de por lo menos 8 y 10 MPa; dichas resinas se conocen como resinas PE80 y PE 100 respectivamente. La densidad del polvo básico actual utilizado en la producción de un compuesto PE100 está cerca a 0.950 g/cm³ (normalmente de 0.949 a 0.951 g/cm³). Dichas resinas de polietileno que contienen cantidades convencionales de pigmentos negros tienen densidades de aproximadamente 0.958 a 0.960 g/cm³. También se requieren accesorios de tubería que tengan dichas propiedades. Adicionalmente, se desea que los accesorios de tubería tengan buena resistencia al pandeo.

40 Se sabe en la técnica que los componentes clave para una buena resina PE 100 son la combinación de un polímero de bajo peso molecular y alta densidad con poca o ninguna ramificación de cadena corta (SCB) debido a la incorporación de comonomeros y una resina de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) con alto peso molecular y SCB.

45 Usualmente, se producen resinas de polietileno de dicha composición en un proceso de reactor de cascada que utiliza catalizadores Ziegler-Natta. Otra variante podría ser mezclar diferentes polvos de polietileno y extrudirlos para formar una mezcla física, en oposición a una mezcla química producida utilizando un reactor de cascada. Sin embargo, la mezcla física a menudo conduce a una mezcla pobre de los fundidos, lo que deja grandes partículas microscópicas de alto peso molecular (denominadas en la técnica como geles) incrustadas en el producto final. La fracción de peso de la resina LLDPE está alrededor de 50% de la mezcla. El polietileno de alta densidad y bajo peso molecular (HDPE) confiere un alta cristalinidad, y por lo tanto una alta rigidez y resistencia a fluencia para la mezcla, y deprime la viscosidad de fundido de la mezcla. El alto peso molecular LLDPE proporciona la mezcla de polietileno una alta densidad de moléculas de unión como resultado de la ramificación de cadena corta, que es responsable de la resistencia al agrietamiento por esfuerzos ambientales (ESCR) observada en estas mezclas.

50 El documento WO 00/60001 describe un polietileno multimodal de alta densidad para uso en tuberías y que tiene una clasificación PE 80 y PE 100, en donde la fracción de alto peso molecular normalmente comprende 45-55% en peso de la composición, y tiene una densidad menor de 0.930 g/cm³ y un HLMI de menos de 0.30 g/10 min. El MI₅ de la resina es normalmente 0.2-0.3 g/10 min.

5 El documento WO 02/34829 describe un polietileno multimodal de alta densidad para uso en tuberías o accesorios, en donde la resina normalmente tiene un MI_5 de 0.2-0.6 g/10 min, y la fracción de bajo peso molecular (bloque LMP) comprende por lo menos 51% en peso de resina. En el Ejemplo 1 por ejemplo, el bloque LMP comprende 55% en peso de resina, y la resina tiene un MI_5 de 0.63 g/10 min. Esta resina podría no ser adecuada para los accesorios de tubería porque la distribución de peso molecular (MPD) muy reducida de los bloques individuales y la MPD reducida de la composición resultante provocarían pobre homogeneidad y pobre capacidad de procesamiento.

10 El documento WO 02/102891 describe un polietileno multimodal de alta densidad para uso en tuberías o accesorios, en donde la resina normalmente tiene un MI_5 de 0.15 - 2 g/10 min, y la fracción de bajo peso molecular comprende por lo menos 53% en peso de resina. En el Ejemplo 10 por ejemplo, el bloque LMP comprende 58.4% en peso de resina, y la resina tiene un MI_5 de 0.54 g/10 min. Esta resina puede no ser adecuada para los accesorios de tubería porque la muy alta proporción de primer bloque podría provocar pobre homogeneidad de producto que resultaría en pobres propiedades mecánicas.

El documento EP-A-1359191 describe mezclas bimodales de polietileno.

15 El documento JP 2000-109521A describe un polietileno multimodal de alta densidad para uso en tuberías o accesorios, en donde la resina normalmente tiene un MI_5 de 0.25-0.50 g/10 min, y la fracción de bajo peso molecular comprende 45-60% en peso de resina. No hay descripción específica del uso de 1-hexeno o 1-octeno como comonomero en la fracción de alto peso molecular. Ejemplos individuales de la invención tienen un MI_5 de 0.42 g/10 min, pero utilizan 1-buteno como el comonomero y por lo tanto tienen una densidad de solo 952 kg/m³.

20 Hemos encontrado que al seleccionar una combinación particular de propiedades es posible obtener resinas con las propiedades hidrostáticas requeridas para las tuberías, que las hacen particularmente adecuadas para accesorios de tubería así como para tuberías.

25 De acuerdo lo anterior, la presente invención proporciona un accesorio de tubería elaborado de una resina de polietileno que tiene un MI_5 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (1986) a una temperatura de 190° C bajo una carga de 5 kg, de 0.40 a 0.70 g/10 min, una densidad después de granulación y adición de aditivos entre 957 kg/m³ y 963 kg/m³, y un tiempo de resistencia al agrietamiento por tensión de por lo menos 165 horas a 80° C y de 47 a 52% en peso de una fracción de polietileno de bajo peso molecular (A) que tiene una viscosidad inherente η_A (medida en tetrahidronaftaleno a 160° C. a una concentración de 1g/l, por medio de un viscosímetro del tipo Ostwald (K2/K1 aproximadamente 620)) de 0.45 a 0.75 dl/g, y de 48 a 53% en peso de una fracción de polietileno de alto peso molecular (B) que tiene una viscosidad inherente η_A (medida en tetrahidronaftaleno a 166° C, a una concentración de 1g/l, por medio de un viscosímetro del tipo Ostwald (K2/K1 aproximadamente 620)) de 2.7 a 10.9 dl/g, en donde la fracción de polietileno de alto peso molecular (B) comprende un copolímero de etileno y ya sea un 1-hexeno o 1-octeno.

35 Hemos encontrado que la anterior selección del peso molecular, densidad y MI_5 puede conducir a una mejora marcada del comportamiento del procesamiento de las inyecciones de accesorios, en comparación con otros grados PE100 equivalentes, manteniendo al mismo tiempo o incluso mejorando las propiedades mecánicas, tales como resistencia al agrietamiento por tensión. En particular, los accesorios de tubería moldeados por inyección elaborados utilizando la resina de la invención muestran excelente resistencia a la relajación después de inyección. No es posible dicho un equilibrio de las propiedades con una resina que contiene 1-buteno como comonomero.

40 Preferiblemente la fracción de polietileno de bajo peso molecular comprende un polietileno que tiene una densidad de por lo menos 0.965 g/cm³ y un MI_2 de 5 a 1000 g/10 min, y la fracción de polietileno de alto peso molecular tiene una densidad de 0.910 a 0.940g/cm³ y un MI_5 de 0.01 a 2 g/10 min.

La presente invención proporciona adicionalmente el uso de dicha una resina de polietileno para la fabricación de accesorios de tubería, y en un cuarto aspecto un accesorio de tubería que comprende la resina de polietileno de la invención.

45 Preferiblemente la fracción del alto peso molecular comprende de 0.1-10% en peso de comonomero (es decir 1-hexeno o 1- octeno).

50 Preferiblemente el MI_5 de la resina es de 0.45 a 0.65 g/10 min. Este valor se refiere a la resina después de granulación, no inmediatamente después de salir del reactor de polimerización. Para los propósitos de la presente invención, MI_2 y MI_5 representan los índices de fluidez medidos de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (1986) a una temperatura de 190° C bajo una carga de 2.16 kg y 5 kg respectivamente. El índice de fluidez HLMI o MI_{21} significa el índice de fluidez medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (1986) a una temperatura de 190° C bajo una carga de 21.6 kg.

ES 2 423 920 T3

La resina de la presente invención preferiblemente comprende de 48 a 51% en peso de la fracción de bajo peso molecular, más preferiblemente entre 49 y 51% en peso.

5 Las resinas de acuerdo con la invención preferiblemente tienen una densidad después de granulación, (no inmediatamente después que salen del reactor de polimerización) medida de acuerdo con la norma ASTM D 792 (en una muestra preparada de acuerdo con la norma ASTM D 1928 Procedimiento C) de por lo menos 957 kg/m³, más particularmente por lo menos 959 kg/m³. La densidad no excede 963 kg/m³. Particularmente se prefieren resinas cuya densidad esté entre 959 y 961 kg/m³. Estas densidades corresponden a densidades de resinas "naturales", es decir resinas que salen del reactor antes de la adición de cualesquier aditivos tales como pigmentos, de por lo menos 948 kg/m³, más particularmente por lo menos 950 kg/m³, preferiblemente no más de 954 kg/m³, y particularmente entre 950 y 952 kg/m³.

La densidad del polímero (A) presente en las resinas de acuerdo con la invención es preferiblemente por lo menos 972 kg/m³. La densidad del copolímero (B) es preferiblemente por lo menos 910 kg/m³. La densidad de copolímero (B) no excede preferiblemente 928 kg/m³; más particularmente no 926 kg/m³.

15 Para los propósitos de la presente invención, el polímero de etileno (A) es un polímero de etileno que comprende unidades de monómero derivadas de etileno y posiblemente unidades de monómero derivadas de otras olefinas. El copolímero (B) es un copolímero que comprende unidades de monómero derivadas de etileno y unidades de monómero derivadas de 1-hexeno o 1-octeno.

20 Para los propósitos de la presente invención, el contenido de hexeno o octeno se mide por RMN¹³C de acuerdo con el método descrito en J.C.RANDALL, JMS-REV.MACROMOL.CHEM. PHYS., C29(2&3), p.201-317 (1989). Por ejemplo el contenido de unidades derivadas del comonómero se calcula a partir de mediciones de las integrales de las líneas espectrales características del comonómero por ejemplo para el hexeno 23.4; 34.9 y 38.1 ppm) con respecto a la integral de la línea espectral característica de las unidades derivadas de etileno (30 ppm).

25 El contenido en el copolímero (B) de unidades de monómero derivadas de 1-hexeno o 1-octeno, en adelante denominado contenido de comonómero, es de manera general por lo menos 0.4% mol, en particular por lo menos 0.6% mol. El contenido de comonómero del copolímero (B) es usualmente a lo sumo 1.8% mol, preferiblemente a lo sumo 1.5% mol. Particularmente se prefiere un contenido de comonómero que está entre 0.7 y 1.1% mol.

El polímero de etileno (A) puede contener opcionalmente unidades de monómero derivadas de otra olefina. El polímero de etileno (A) comprende preferiblemente por lo menos 99.5% mol, más particularmente por lo menos 99.8% mol de unidades de monómero derivadas de etileno. Particularmente se prefiere un homopolímero de etileno.

30 El polímero (A) de acuerdo con la invención preferiblemente tiene un MI₂ de por lo menos 200, preferiblemente por lo menos 250 g/10 min. El MI₂ del polímero (A) de manera general no excede 1000 g/10 min, preferiblemente no más de 700 g/10 min. El polímero (A) preferiblemente tiene un HLMI de por lo menos 1000 g/10 min.

35 El polímero (A) preferiblemente tiene una viscosidad inherente η_A (medida en tetrahidronaftaleno a 160° C, a una concentración de 1 g/l, por medio de viscosímetro del tipo Ostwald (K2/K1 aproximadamente 620)) de por lo menos 0.45 dl/g, preferiblemente por lo menos 0.50 dl/g. Su viscosidad inherente de manera general no excede 0.75 dl/g, y preferiblemente no es mayor de 0.65 dl/g.

El índice de fusión MI₅ del copolímero (B) de acuerdo con la invención es preferiblemente por lo menos 0.005 g/10 min. Preferiblemente no excede 0.1 g/10 min. El copolímero (B) presenta ventajosamente un HLMI de por lo menos 0.05 g/10 min que tampoco excede 2 g/10 min.

40 El copolímero (B) tiene en general una viscosidad inherente η_B de por lo menos 2.7 dl/g, preferiblemente por lo menos 3.9 dl/g. Su viscosidad inherente η_B no excede en general 10.9 dl/g, preferiblemente no excede 7.6 dl/g.

En las resinas de acuerdo con la invención, la relación entre la viscosidad inherente del copolímero (B) (η_B) y aquella del polímero (A) (η_A) es de manera general por lo menos 4, preferiblemente por lo menos 6. La relación de η_B/η_A de manera general no excede 15, preferiblemente no excede 12.

45 La resina de acuerdo con la invención normalmente tiene una relación de HLMI/MI₅ mayor de 20, preferiblemente mayor de 25. La relación de HLMI/MI₅ no excede usualmente 150. Preferiblemente, la relación de HLMI/MI₅ no excede 70. La relación de HLMI/MI₅ de la resina ilustra la distribución del peso molecular bimodal o amplia de la resina.

50 El polímero (A) y el copolímero (B) utilizados en la resina de acuerdo con la invención cada uno tiene una distribución de peso molecular caracterizada por una relación M_p/M_n mayor de 4. La relación M_p/M_n significa la relación entre la masa molecular en peso promedio M_p y la masa molecular promedio por el número M_n del polímero

ya que se miden mediante cromatografía por exclusión estérica (SEC) de acuerdo con los estándares de desarrollo ISO/DIS 16014-1 e ISO/DIS 16014-2. El SEC se conduce en 1,2,4-triclorobenceno a 135° C y 1 ml/min sobre un cromatógrafo Waters 150 C equipado con un detector mediante refractometría. Las inyecciones se efectúan en un conjunto de cuatro columnas WATERS® HT-6E en las siguientes condiciones: inyección de 400 ml de una solución de polímero al 0.5 g/l y de resina IRGANOX® 1010, curva de calibración lineal con base en los coeficientes de Mark-Houwink para los poliestirenos de $K = 1.21 \times 10^{-4}$ y $a = 0.707$ y para polietilenos $K = 3.92 \times 10^{-4}$ y $a = 0.725$.

El polímero (A) preferiblemente tiene una distribución de peso molecular M_p/M_n que no excede 12, más particularmente no 10. El copolímero (B) preferiblemente tiene una distribución de peso molecular M_p/M_n de por lo menos 6 pero no más de 15, preferiblemente no más de 12. Se ha encontrado que la utilización de polímeros (A) y (B) que tienen una distribución de peso molecular M_p/M_n mayor de 4 hace posible obtener composiciones que tienen mejor homogeneidad cuando la composición se utiliza posteriormente en comparación con las composiciones que tienen la misma composición y las mismas características pero que comprenden polímeros de etileno que tienen una distribución de masa molecular M_p/M_n por debajo de 4.

Las resinas de la invención preferiblemente se obtienen por medio de un proceso que utiliza por lo menos dos reactores de polimerización conectados en serie, de acuerdo con cuyo proceso:

- en un primer reactor, el etileno se polimeriza en suspensión en un medio que comprende un diluyente, hidrógeno, un catalizador con base en un metal de transición y un cocatalizador con el fin de formar de 47 a 52% en peso con respecto al peso total de la composición de polímero de etileno (A),

- dicho medio comprende el polímero (A) además de se extrae desde dicho reactor y se somete a expansión con el fin de desgasificar por lo menos parte del hidrógeno, después que

- dicho por lo menos medio parcialmente desgasificado que comprende el polímero (A) y algo de etileno y 1-hexeno o 1-octeno y opcionalmente por lo menos otra alfa-olefina que contiene de 4 a 10 átomos de carbono se introducen en un reactor adicional en el que se efectúa la polimerización en suspensión con el fin de formar de 48 a 53% en peso con respecto al peso total de la composición de etileno copolímero (B).

La polimerización en suspensión significa la polimerización en un diluyente que está en el estado líquido en las condiciones de polimerización (temperatura, presión) utilizadas, estas condiciones de polimerización o el diluyente es tal que por lo menos 50% en peso (preferiblemente por lo menos 70%) del polímero formado es insoluble en dicho diluyente.

El diluyente utilizado en este proceso de polimerización es usualmente un diluyente de hidrocarburo, inerte al catalizador, al cocatalizador y al polímero formado, por ejemplo tal como un alcano lineal o ramificado o un cicloalcano, que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, tales como hexano o isobutano.

La cantidad de hidrógeno introducido en el primer reactor se establece en general con el fin de obtener, en el diluyente, una relación molar entre hidrógeno y etileno de 0.05 a 1. En el primer reactor, esta relación molar es preferiblemente por lo menos 0.1.

El medio de arrastre desde el primer reactor que comprende adicionalmente el polímero (A) se somete a expansión con el fin de eliminar (desgasificar) por lo menos parte del hidrógeno. La expansión se efectúa ventajosamente a una temperatura por debajo o igual a la temperatura de polimerización en el primer reactor. La temperatura en la cual se efectúa la expansión es usualmente mayor de 20° C, es preferiblemente por lo menos 40° C. La presión a la que se lleva a cabo la expansión está por debajo de la presión en el primer reactor. La presión de expansión está preferiblemente por debajo de 1.5 MPa. La presión de expansión está usualmente por lo menos 0.1 MPa. La cantidad de hidrógeno todavía presente en por lo menos medio parcialmente desgasificado está de manera general por debajo de 1% en peso de la cantidad de hidrógeno inicialmente presente en el medio de arrastre desde el primer reactor de polimerización, esta cantidad está preferiblemente por debajo de 0.5%. La cantidad de hidrógeno presente en el medio parcialmente desgasificado introducido en el reactor de polimerización adicional por lo tanto es bajo o incluso nulo. El reactor adicional preferiblemente también se suministra con hidrógeno. La cantidad de hidrógeno introducido en el reactor adicional se establece en general con el fin de obtener, en el diluyente, una relación molar entre hidrógeno y etileno de 0.001 a 0.1. En este reactor adicional, esta relación molar es preferiblemente por lo menos 0.004. No excede preferiblemente 0.05. En el proceso de acuerdo con la invención, la relación entre la concentración de hidrógeno en el diluyente en el primer reactor y aquella en el reactor adicional de polimerización es usualmente por lo menos 20, preferiblemente por lo menos 30. Particularmente se prefiere una relación de concentraciones de por lo menos 40. Esta relación no excede usualmente 300, preferiblemente no excede 200.

La cantidad de 1-hexeno o 1-octeno introducido en el reactor adicional de polimerización es tal que en el reactor adicional la relación molar de comonomero /etileno en el diluyente es preferiblemente por lo menos 0.05, más

preferiblemente por lo menos 0.1. El comonomero /etileno relación molar preferiblemente no excede 3, más preferiblemente no excede 2.8.

5 El catalizador empleado en el proceso de polimerización puede ser cualesquier catalizadores adecuados para preparar las fracciones de baja y alta densidad. Preferiblemente, el mismo catalizador produce las fracciones de alto y bajo pesos molecular. Por ejemplo, el catalizador puede ser un catalizador de cromo, un catalizador Ziegler-Natta, o un catalizador de metalloceno. Preferiblemente el catalizador es un catalizador Ziegler-Natta.

10 En el caso de un catalizador Ziegler-Natta, el catalizador utilizado comprende por lo menos un metal de transición. El metal de transición significa un metal de los grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de elementos (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, 1994-95). El metal de transición es preferiblemente titanio y/o zirconio. Se utiliza preferiblemente un catalizador que comprende no solo el metal de transición sino también magnesio. Se han obtenido buenos resultados con los catalizadores que comprenden:

- de 10 a 30%, preferiblemente de 15 a 20%, más preferiblemente 16 a 18% en peso de metal de transición,

- de 0.5 a 20%, preferiblemente de 1 a 10%, más preferiblemente 4 a 5% en peso de magnesio,

- de 20 a 60%, preferiblemente de 30 a 50%, más preferiblemente 40 a 45% en peso de halógeno, tal como cloro,

15 - de 0.1 a 10%, preferiblemente de 0.5 a 5%, más preferiblemente 2 a 3% en peso de aluminio;

20 El equilibrio generalmente consiste de elementos derivados de los productos utilizados para su fabricación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno. Estos catalizadores se obtienen preferiblemente mediante coprecipitación de por lo menos una composición de metal de transición y una composición de magnesio por medio de una composición de organoaluminio halogenada. Se conocen dichos catalizadores, e han descrito notablemente en las patentes US 3901863, US 42942200 y US 4617360. El catalizador se introduce preferiblemente solo en el primer reactor de polimerización, es decir no hay introducción de catalizador fresco en el reactor adicional de polimerización.

25 El cocatalizador utilizado en el proceso es preferiblemente un compuesto de organoaluminio. Se prefieren los compuestos de organoaluminio no halogenados de la fórmula AlR_3 en los que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Particularmente se prefieren trietilaluminio y triisobutilaluminio. El cocatalizador se introduce en el primer reactor de polimerización. El cocatalizador fresco también se puede introducir en el reactor adicional. La cantidad de cocatalizador introducido en el primer reactor es en general por lo menos 0.1×10^{-3} mol por litro de diluyente. No excede usualmente 5×10^{-3} mol por litro de diluyente. Una cantidad de cocatalizador fresco introducido en el reactor adicional no excede usualmente 5×10^{-3} mol por litro de diluyente.

30 En el proceso preferido de la invención que utiliza un catalizador Ziegler-Natta, la temperatura de polimerización es de manera general de 20 a 130° C. Preferiblemente es por lo menos 60° C. Por preferencia, no excede 115° C. La presión total en la que se efectúa el proceso es en general de 0.1 MPa a 10 MPa. En el primer reactor de polimerización, la presión total es preferiblemente por lo menos 2.5 MPa. Preferiblemente, no excede 5 MPa. En el reactor adicional de polimerización, la presión total es preferiblemente por lo menos 1.3 MPa. Preferiblemente, no excede 4.3 MPa.

El periodo de polimerización en el primer reactor y en el reactor adicional es en general por lo menos 20 minutos, preferiblemente por lo menos 30 minutos. No excede usualmente 5 horas, preferiblemente no excede 3 horas.

40 En este proceso, se recolecta una suspensión que comprende la resina de la invención en la salida del reactor adicional de polimerización. La composición se puede separar de la suspensión mediante cualesquier medios conocidos. Usualmente, la suspensión se somete a una expansión de presión (expansión final) con el fin de eliminar el diluyente, el etileno, la alfaolefina y cualquier hidrógeno de la composición.

Este proceso hace posible obtener, con un buen rendimiento y con un bajo contenido de oligómeros, una composición que tiene buen equilibrio entre propiedades mecánicas y propiedades de utilización.

45 Las composiciones de la invención son bien adecuadas para la fabricación de tuberías y accesorios de tubería, particularmente tuberías para el transporte de fluidos bajo presión tales como agua y gas. Por lo tanto la invención también se relaciona con el uso de una composición de acuerdo con la invención para la fabricación de tuberías o accesorios de tubería. Naturalmente, cuando se utilizan para la formación de artículos fundidos, y más particularmente para la fabricación de tuberías o accesorios de tubería, las composiciones de la invención se pueden mezclar con los aditivos habituales para la utilización de poliolefinas, tales como estabilizantes (agentes antioxidantes, antiácidos y/o anti-UVS), agentes antiestáticos y agentes de utilización ("auxiliares de procesamiento"), y pigmentos. Por lo tanto, la invención también se refiere a una mezcla que comprende una

composición de acuerdo con la invención y por lo menos uno de los aditivos descritos anteriormente. Se prefieren particularmente mezclas que comprenden por lo menos 95%, preferiblemente por lo menos 97%, en peso de una composición de acuerdo con la invención y por lo menos uno de los aditivos descritos anteriormente. La fabricación de tuberías por extrusión de una composición de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente en una línea de extrusión que comprende un extrusor, un calibrador y un dispositivo de arrastre. La extrusión se realiza generalmente en una extrusora de tipo sinfín y a una temperatura de 150 a 230° C. El dimensionamiento de las tuberías se puede efectuar mediante la creación de presión negativa fuera de la tubería y/o mediante la creación de una presión positiva dentro de la tubería.

Las tuberías fabricadas por medio de las composiciones de acuerdo con la invención se caracterizan por:

- 10 - una buena resistencia para ralentizar la propagación de las grietas (FNCT), reflejada por un tiempo de ruptura, como se mide por el método descrito en la norma de preparación ISO/DIS 16770.2 (2001) (a 80° C, bajo una tensión de 5,0 MPa (en una solución Arkopal 2%N100)), más de 100 horas;
- buena resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP), reflejada por una detención de propagación de grietas a una presión interna generalmente igual a por lo menos 10 bar, medida a 0° C en una tiberina de 110 mm de diámetro y 10 mm de espesor de acuerdo con el método S4 descrito en la norma ISO F/DIS 13477 (1996);
- 15 - buena resistencia a la presión a largo plazo que se les puede atribuir una más alta calificación SRA que el MRS 10 de acuerdo con la norma ISO/TR 9080.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención.

EJEMPLOS 1 - 6

20 a) Preparación del catalizador

Dietilado de magnesio se hace reaccionar durante 4 horas a 150° C con tetrabutolato de titanio en cantidades tales que la relación molar de titanio a magnesio es igual a 2. Se agrega hexano de grado de polimerización a la mezcla de alcoholato con el fin de obtener una solución que contiene 250 g de mezcla por litro de solución. Después de esto el producto de reacción así obtenido se clora y se precipita al colocarlo en contacto con una solución de dicloruro de etilaluminio durante 90 minutos a 45° C. El catalizador así obtenido, se recoge a partir de la suspensión, que comprende (% en peso):

Ti: 17; Cl: 41; Al: 2; Mg: 5.

b) Polimerización

30 Una composición de polímero de etileno en suspensión en isobutano se fabrica en dos reactores de bucle conectados en serie, separados por un dispositivo lo que hace posible efectuar la expansión de presión de forma continua.

El catalizador como se describe en el ítem a) del Ejemplo 1 se introduce continuamente en el primer reactor de bucle, y la se efectúa la polimerización del etileno para formar polímero (A) en este medio. Dicho medio que comprende el polímero (A) se extrae de forma continua desde dicho reactor y se somete a una expansión (48° C, 0.6 MPa) con el fin de eliminar al menos parte del hidrógeno. El medio resultante, por lo menos parcialmente se desgasificada a partir de hidrógeno y luego se introduce continuamente en un segundo reactor de polimerización al mismo tiempo que el etileno, hexeno, isobutano e hidrógeno, y se lleva a cabo la polimerización del etileno y el hexeno con el fin de formar el copolímero (B). La suspensión que comprende la composición de polímero se extrae de forma continua desde el segundo reactor y esta suspensión se somete a una expansión final con el fin de evaporar el isobutano y los reactivos presentes (etileno, hexeno e hidrógeno) y recuperar la composición en la forma de un polvo que se somete a secado con el fin de finalizar la desgasificación del isobutano. Las otras condiciones de polimerización se especifican en la Tabla 1.

Formación de compuestos

45 A las resinas de los Ejemplos 1 a 6 se agregan, por 100 partes de composición de polietileno, 0.35 partes en peso de antioxidante IRGANOX ® B225, 0.075 partes en peso de estearato de zirconio, 0.025 partes de peso de estearato de calcio y 2.25 partes en peso de negro de carbono. La composición resultante se extrude en un dispositivo de mezcla que comprende una zona de fusión (extrusora sinfín, diámetro de tornillo 90 mm, longitud 24D) y una zona de homogeneización (extrusora sinfín, diámetro de tornillo 90 mm, longitud 36D) a una velocidad de 40kg/hr y con un tiempo de residencia de 540 segundos. En el extremo del dispositivo de formación de compuestos,

ES 2 423 920 T3

el compuesto resultante se pasa a través de una peletizadora de filamentos y se recuperan los gránulos del compuesto resultante.

Tabla 1

EJEMPLO	1	Comparativo 2	Comparativo 3	4	5	6
REACTOR 1						
C ₂ (g/kg de diluyente)	18.8	19.8	21.1	20.3	20.3	20.5
H ₂ /C ₂ relación molar	63.8	43.8	43.1	47.4	48.4	46.2
T (° C)	85	85	85	85	85	85
tiempo de reposo (h)	1.33	1.3	1.32	1.32	1.32	1.32
REACTOR 2						
C ₂ (g/kg de diluyente)	14.9	13.8	12.0	14.9	15.1	14.3
H ₂ /C ₂ relación molar	0.73	0.51	0.47	0.71	0.69	0.56
C ₆ /C ₂ relación molar	187.7	177.6	183.2	143.7	128.1	147.0
T (° C)	75	75	75	75	75	75
tiempo de reposo (h)	1.29	1.28	1.3	1.32	1.28	1.29

5 Tabla 2

EJEMPLO	1	Comparativo 2	Comparativo 3	4	5	6
Reactor 1						
p1 (% en peso)	48.9	53.1	52.7	49.0	49.0	49.0
MI ₂ (g/10 min)#	27.4	7.5	10.8	8.9	8.3	9.3
Densidad (kg/m ³)	973.7	972	974.8	971.5	971.2	971
Producto final granulado						
MI ₅ (g/10 min)	0.57	0.58	0.45	0.68	0.57	0.44
MI ₂₁ (g/10 min)	13.1	11.7	11.8	12.8	10.3	9.9
μ ₂ (1000 Pa. s)	20	20.8	21.2	21	21.9	22.7
M _p /M _n	18.89	15.98	18.37	17.84	15.56	19.61
Densidad (kg/m ³)*	958.9	959.9	958.2	959.9	960.2	958.1
# MI ₂ medida con una boquilla de 8 mm de longitud/1.0 mm de diámetro interno, que da valores aproximadamente 19 veces menores que una boquilla de 8 mm/2.095 mm						

ES 2 423 920 T3

* Incluyendo pigmentos

Ensayos de propiedades mecánicas

Resistencia a la fluencia

- 5 Se evalúa la resistencia a la fluencia en tuberías de 50 mm SDR 17 fabricadas en extrusoras KM y/o Battenfeld de acuerdo con ISO 1167. Los resultados de las pruebas de presión son sobre la base de una calificación MRS igual a 10 MPa, de acuerdo con la norma ISO9080.

Resistencia al agrietamiento por tensión

Se evalúa la resistencia al agrietamiento por tensión en pruebas de tubería de encaje, diámetro de 110 mm, SDR 11, de acuerdo con ISO13479.

- 10 Propagación rápida de grietas

Se determina la propagación rápida de grietas a una presión interna generalmente igual a por lo menos 10 bars, según se mide a 0 ° C en una tubería de 110 mm de diámetro y 10 mm de espesor de acuerdo con el método S4 descrito en ISO13477.

Tabla 3

EJEMPLO	1	Comparativo 2	Comparativo 3	4	5	6
Fluencia						
Tubería 1 - 12.4MPa	142	190	138	142	337	209
Tubería 2 - 12.4MPa	152	200	121	184	418	198
Tubería 1 - 12.1MPa	937	731	538	879	1149	465
Tubería 2 - 12.1MPa	1018	815	583	989	1160	459
Tubería 1 -5.5MPa	167	230	208	897	3898	449
Tubería 2 -5.5MPa	140	277	277	1070	4129	555
Tubería 1 -5.0MPa	6521	4820	-	4663	4201	>5820
Resistencia al agrietamiento por tensión - prueba de tubería de encaje						
Tubería 1 -4.6MPa	3498	2402	7956	1537	1563	4100
Tubería 2 -4.6MPa	3470	2526	8712	1414	1602	4663

ES 2 423 920 T3

Propagación rápida de grietas						
0° C	> 10	> 10		> 10	> 10	> 10
-5° C	> 8	> 10		> 10	> 10	> 10
-10° C	> 10	> 10		4	> 10	> 10
-15° C	3.50	3.50			3.50	> 5

Se puede observar a partir de la tabla anterior que todas las resinas pasan los requisitos europeos (EN1555 - EN12201-ISO4427 - ISO4437) para resistencia a la fluencia de una resina PE100:

- por lo menos 100 horas a 12.4 MPa, 20° C
- 5
- por lo menos 165 horas a 5.5 MPa, 80° C sin ruptura por fragilidad
 - por lo menos 1000 horas a 5 MPa, 80° C

Para la resistencia al agrietamiento por tensión, todas las resinas pasan cómodamente los requisitos Europeos (EN1555 - EN12201 - ISO4427 - ISO4437) para una resina PE100, que tiene un tiempo de resistencia por lo menos igual a 165 horas a 80° C, 5.5 MPa.

- 10 Todas las resinas muestran una buena resistencia a la propagación rápida de grietas (RCP).

REIVINDICACIONES

1. Accesorio de tubería elaborado de una resina de polietileno que tiene un MI_5 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (1986) a una temperatura de 190°C bajo una carga de 5 kg, de 0.40 a 0.70 g/10 min, una densidad después de granulación y adición de aditivos entre 957 kg/m^3 y 963 kg/m^3 , y un tiempo de resistencia al agrietamiento por tensión de por lo menos 165 horas a 80°C y 5.5 MPa de acuerdo con los estándares EN1555 - EN12201 - ISO4427 - ISO4437, y que comprende de 47 a 52% en peso de una fracción de polietileno de bajo peso molecular (A) que tiene una viscosidad inherente η_A (medida en tetrahidronaftaleno a 16°C , a una concentración de 1 g/l, por medio de un viscosímetro del tipo Ostwald (K2/K1 aproximadamente 620)) de 0.45 a 0.75 dl/g, y de 48 a 53% en peso de una fracción de polietileno de alto peso molecular (B) que tiene una viscosidad inherente η_A (medida en tetrahidronaftaleno a 160°C , a una concentración de 1g/l, por medio de un viscosímetro del tipo Ostwald (K2/K1 aproximadamente 620)) de 2.7 a 10.9 dl/g, en donde la fracción de polietileno de alto peso molecular (B) comprende un copolímero de etileno y ya sea 1-hexeno o 1-octeno.
2. Accesorio de tubería de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la fracción de polietileno de bajo peso molecular (A) de la resina de polietileno comprende un polietileno que tiene una densidad de por lo menos 0.965 g/cm^3 y un MI_2 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (1986) a una temperatura de 190°C bajo una carga de 2.16 kg, de 5 a 1000 g/10 min, y la fracción de polietileno de alto peso molecular (B) tiene una densidad de 0.910 a 0.940g/cm^3 y un HLMI de 0.05 a 2 g/10 min, medido de acuerdo con la norma ASTMs D 1238 (1986) a una temperatura de 190°C bajo una carga de 21.6 kg.
3. Accesorio de tubería de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la resina de polietileno comprende 48-51% en peso con respecto al peso total de la composición de la fracción de polímero de etileno (A).
4. Accesorio de tubería de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la resina de polietileno comprende 49-51% en peso con respecto al peso total de la composición de la fracción de polímero de etileno (A).
5. Accesorio de tubería de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque la resina de polietileno tiene un MI_5 de 0.45 a 0.65 g/10 min, preferiblemente 0.50 a 0.60 g/10 min.
6. Accesorio de tubería de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque la resina de polietileno tiene una densidad después de granulación y adición de aditivos entre 959 kg/m^3 y 961 kg/m^3 , o una densidad natural luego que sale del reactor antes de la adición de cualesquier aditivos tales como pigmentos, de entre 950 y 952 kg/m^3 .
7. Accesorio de tubería de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque la resina de polietileno comprende por lo menos 0.2%% mol y a lo sumo 0.7% mol de unidades de monómero derivadas de 1-hexeno o 1-octeno.