

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 111**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**F16L 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.1998 E 10180685 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2275483**

54 Título: **Conducto fabricado por medio de una composición de polímeros de etileno**

30 Prioridad:

**20.08.1997 BE 9700694**

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

**20.05.2015**

73 Titular/es:

**INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)  
Scheldelaan 482  
2040 Antwerpen, BE**

72 Inventor/es:

**PROMEL, MICHEL y  
MOENS, BRUNO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 536 111 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

Conducto fabricado por medio de una composición de polímeros de etileno

La presente invención se refiere a un conducto fabricado por medio de una composición de polímeros de etileno que comprende un homopolímero y un copolímero del etileno, que emplea varios reactores de polimerización conectados en serie.

En la solicitud de patente EP-A-0 603 935 (SOLVAY), se describe un procedimiento de preparación de una composición de polímeros de etileno que comprende un polímero de etileno de índice de fluidez elevado ( $Ml_2$  de 5 a 1.000 g/10 min) y un polímero de etileno de índice de fluidez bajo ( $Ml_5$  de 0,01 a 2 g/10 min) en al menos dos reactores dispuestos en serie, siendo la relación ponderal de estos polímeros igual a (30 a 70):(70 a 30). Esta solicitud de patente divulga más específicamente una composición, preparada en suspensión en hexano, que comprende un homopolímero del etileno que tiene un  $Ml_2$  de 168 g/10 min y un copolímero del etileno y del buteno que tiene un  $Ml_5$  de 0,21 g/10 min.

En la solicitud de patente EP-A-0 580 930, se describe un procedimiento de preparación de una composición de polímeros de etileno en dos reactores de bucle en fase líquida en el que, en un primer reactor se introduce etileno y una alfa-olefina, como hexeno para preparar un copolímero del etileno y del hexeno que tenga un índice de fluidez HLMI que varíe de 0,01 a 5 g/10 min, a continuación el medio proveniente del primer reactor se introduce en un segundo reactor alimentado con etileno, para obtener un polímero de etileno que tenga un HLMI superior a 5 g/10 min. Como el medio proveniente del primer reactor todavía comprende hexeno no polimerizado, el polímero formado en el segundo reactor es, igualmente, un copolímero del etileno y del hexeno.

Las composiciones provenientes de estos procedimientos presentan, por lo general, propiedades de aplicación y mecánicas que las hacen adecuadas para utilizarse para la fabricación de objetos moldeados diversos.

La presente invención tiene por objeto procurar un conducto fabricado por medio de composiciones de polímeros de etileno que presentan un mejor compromiso entre las propiedades de aplicación y las propiedades mecánicas respecto a las composiciones obtenidas mediante los procedimientos conocidos por el estado de la técnica.

La invención se refiere, por consiguiente, a un conducto fabricado por medio de una composición de polímeros de etileno, en al menos dos reactores de polimerización conectados en serie, según el que:

- en un primer reactor, se polimeriza etileno en suspensión en un medio que comprende un diluyente, hidrógeno, un catalizador a base de un metal de transición y un cocatalizador, para formar de un 30 a un 70 % en peso respecto al peso total de la composición de un homopolímero del etileno (A) que tiene un índice de fluidez  $Ml_2$  de 5 a 1.000 g/10 min,

- se extrae de dicho reactor dicho medio que comprende, además, el homopolímero (A) y se le somete a una reducción para desgasificar al menos una parte del hidrógeno, a continuación,

- se introduce en un reactor ulterior dicho medio al menos parcialmente desgasificado que comprende el homopolímero (A), así como etileno y 1-hexeno y, eventualmente, al menos otra  $\alpha$ -olefina y se efectúa en él la polimerización en suspensión para formar de un 30 a un 70 % en peso respecto al peso total de la composición de un copolímero del etileno y del hexeno (B) que tiene un índice de fluidez  $Ml_5$  de 0,01 a 2 g/10 min.

Para los fines de la presente invención, se entiende que se designa por homopolímero del etileno (A) un polímero de etileno constituido esencialmente por unidades monómeras derivadas de etileno y sustancialmente exento de unidades monómeras derivadas de otras olefinas. Se entiende que se designa por copolímero del etileno y del hexeno (B) un copolímero que comprende unidades monómeras derivadas del etileno y unidades monómeras derivadas del 1-hexeno y, eventualmente, de al menos otra  $\alpha$ -olefina. La otra  $\alpha$ -olefina puede seleccionarse entre los monómeros olefinicamente insaturados que comprenden de 3 a 8 átomos de carbono (con excepción del 1-hexeno), como, por ejemplo, el propileno, el 1-buteno, el 1-penteno, el 3-metil-1-buteno, los 3- y 4-metil-1-pentenos y el 1-octeno. Son olefinas preferidas el propileno, el 1-buteno y el 1-octeno y, más particularmente todavía, el 1-buteno. El copolímero (B) comprende, por lo general, al menos un 90 %, en particular al menos un 94 %, en peso de unidades monómeras derivadas del etileno. Comprende, preferentemente, al menos un 96 % en peso de unidades monómeras derivadas del etileno. El contenido de unidades monómeras derivadas del 1-hexano en el copolímero (B), llamado a continuación contenido de hexeno, es, por lo general, de al menos un 0,4 % en peso, en particular de al menos un 0,6 % en peso, siendo favorables los valores de al menos un 1 % en peso. El contenido de hexeno del copolímero (B) es, habitualmente, de como máximo un 10 % en peso, preferentemente de como máximo un 6 % en peso. Particularmente preferente es un contenido de hexeno que no sobrepase un 4 % en peso. Para los fines de la presente invención, el contenido de hexeno del copolímero (B) se mide mediante RMN<sup>13</sup>C, según el método descrito en la publicación J. C. RANDALL, JMS-REV.MAC-ROMOL.CHEM. PHYS., C29 (2 y 3), p. 201-317 (1989), es decir

que el contenido de unidades derivadas del hexeno se calcula a partir de las medidas de las integrales de las rayas características del hexeno (23,4; 34,9 y 38,1 ppm) respecto a la integral de la raya característica de las unidades derivadas del etileno (30 ppm). Se prefiere, particularmente, un copolímero (B) constituido, esencialmente, por unidades monómeras derivadas del etileno y del 1-hexeno.

5 Para los fines de la presente invención, se entiende que se designan por índice de fluidez  $MI_2$ , respectivamente  $MI_5$ , los índices de fluidez medidos según la norma ASTM D 1238 (1986), a una temperatura de 190 °C, bajo una carga de 2,16 kg, respectivamente 5 kg. Por otra parte, se entiende que se designa por índice de fluidez HLMI, el índice de fluidez medido según la norma ASTM D 1238 (1986), a una temperatura de 190 °C, bajo una carga de 21,6 kg.

10 El homopolímero (A), para los fines de la presente invención, presenta, preferentemente, un  $MI_2$  de al menos 50, más particularmente de al menos 90 g/10 min. El  $MI_2$  del homopolímero (A) no sobrepasa, preferentemente, de 700 g/10 min. El homopolímero (A) presenta, ventajosamente, un HLMI de al menos 100 g/10 min.

15 El homopolímero (A) presenta, ventajosamente, una viscosidad intrínseca  $\eta_A$  (medida en tetrahidronaftaleno a 160 °C) de al menos 0,50 dl/g, preferentemente de al menos 0,58 dl/g. Su viscosidad intrínseca no sobrepasa, generalmente, de 1,50 dl/g, preferentemente, no sobrepasa de 1,00 dl/g. Se prefiere, particularmente, un homopolímero del que  $\eta_A$  no sobrepasa de 0,86 dl/g.

El índice de fluidez  $MI_5$  del copolímero (B) es, preferentemente, de al menos 0,015 g/10 min. No sobrepasa, preferentemente, de 0,1 g/10 min. El copolímero (B) presenta, ventajosamente, un HLMI de al menos 0,1 g/10 min y que, por otra parte, no sobrepasa de 20 g/10 min.

20 El copolímero (B) presenta, por lo general, una viscosidad intrínseca  $\eta_B$  (medida en tetrahidronaftaleno a 160 °C) de al menos 2,20 dl/g. Su viscosidad intrínseca  $\eta_B$  no sobrepasa, por lo general, de 6,30 dl/g, preferentemente, de 5,90 dl/g. Se prefiere, particularmente, un copolímero (B) del que la viscosidad intrínseca no sobrepasa de 4,00 dl/g.

25 Por polimerización en suspensión, se entiende que se designa la polimerización en un diluyente que está en el estado líquido en las condiciones de polimerización (temperatura, presión) utilizadas, siendo estas condiciones de polimerización o el diluyente tales que al menos un 50 % en peso (preferentemente al menos un 70 %) del polímero formado sea insoluble en dicho diluyente.

30 El diluyente utilizado en el procedimiento de polimerización es, habitualmente, un diluyente hidrocarbonado, inerte con respecto al catalizador, al cocatalizador y al polímero formado, como por ejemplo un alcano lineal o ramificado o un cicloalcano, que tenga de 3 a 8 átomos de carbono. El diluyente que ha dado los mejores resultados es el isobutano. Una ventaja de la utilización del isobutano reside, concretamente, en su fácil reciclaje. De hecho, la utilización del isobutano permite reciclar el diluyente recuperado al final del procedimiento en el primer reactor sin tener que proceder a depuraciones profundas para eliminar el hexeno residual. De hecho, debido a que las temperaturas de ebullición del isobutano y del hexeno están muy alejadas, su separación puede efectuarse mediante destilación.

35 La cantidad de etileno introducida en el primer reactor y en el reactor ulterior de polimerización se regula, por lo general, para obtener una concentración de etileno en el diluyente de 5 a 50 g de etileno por kg de diluyente.

La cantidad de hidrógeno introducida en el primer reactor se regula, por lo general, para obtener, en el diluyente, una relación molar entre el hidrógeno y el etileno de 0,05 a 1. En el primer reactor, esta relación molar es, preferentemente, de al menos 0,1. Particularmente preferente es una relación molar hidrógeno/etileno que no sobrepase 0,6.

40 El medio extraído del primer reactor que comprende, además, el homopolímero (A) se somete a una reducción para eliminar (desgasificar) al menos una parte del hidrógeno. La reducción se efectúa, ventajosamente, a una temperatura inferior o igual a la temperatura de polimerización en el primer reactor. La temperatura a la que se efectúa la reducción es, habitualmente, superior a 20 °C, es, preferentemente, de al menos 40 °C. La presión a la que se efectúa la reducción es inferior a la presión en el primer reactor. La presión de reducción es, preferentemente, inferior a 1,5 MPa. La presión de reducción es, habitualmente, de al menos 0,1 MPa. La cantidad de hidrógeno todavía presente en el medio al menos parcialmente desgasificado es, generalmente, inferior a un 1 % en peso de la cantidad de hidrógeno inicialmente presente en el medio extraído del primer reactor de polimerización, esta cantidad es, preferentemente, inferior a un 0,5 %. La cantidad de hidrógeno presente en el medio parcialmente desgasificado introducido en el reactor de polimerización ulterior es, por consiguiente, baja, incluso nula. El reactor ulterior se alimenta, preferentemente, igualmente con hidrógeno. La cantidad de hidrógeno introducida en el reactor ulterior se regula, por lo general, para obtener, en el diluyente, una relación molar entre el hidrógeno y el etileno de 0,001 a 0,1. En este reactor ulterior, esta relación molar es, preferentemente, de al menos 0,004. No sobrepasa, preferentemente, de 0,05. En el procedimiento, la relación entre la concentración de hidrógeno en el diluyente en el primer reactor y la del reactor de polimerización ulterior es, habitualmente, de al menos 20, preferentemente de al

menos 30. Particularmente preferente es una relación de concentración de al menos 40. Esta relación no excede, habitualmente, de 300, preferentemente, de 200.

La cantidad de 1-hexeno introducida en el reactor de polimerización ulterior es tal que, en este reactor, la relación molar hexeno/etileno en el diluyente es de al menos 0,05, preferentemente de al menos 0,1. La cantidad de hexeno introducida en el reactor ulterior es tal que la relación molar hexeno/etileno no sobrepasa de 3, preferentemente, de 2,8. En el procedimiento, el primer reactor no se alimenta con hexeno. Es esencial que el primer reactor esté exento, esencialmente, de 1-hexeno. Por consiguiente, el diluyente introducido en el primer reactor, que puede ser diluyente reciclado, debe ser muy pobre en hexeno. El diluyente introducido en el primer reactor contiene, preferentemente, menos de 1.000 ppm de hexeno. De manera particularmente preferente, el diluyente introducido en el primer reactor de polimerización está exento, esencialmente, de hexeno.

El catalizador utilizado en el procedimiento comprende al menos un metal de transición. Por metal de transición, se entiende que se designa un metal de los grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los elementos (*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75ª edición, 1994-95). El metal de transición es, preferentemente, el titanio y/o el zirconio. Se prefiere, particularmente, el titanio. En el procedimiento, se emplea, preferentemente, un catalizador que comprende, además del metal de transición, magnesio. Se han obtenido buenos resultados con catalizadores que comprenden:

- de un 10 a un 30 %, preferentemente de un 15 a un 20 %, en peso de metal de transición,
- de un 0,5 a un 20 %, preferentemente de un 1 a un 10 %, en peso de magnesio,
- de un 20 a un 60 %, preferentemente de un 30 a un 50 %, en peso de halógeno, como el cloro,
- de un 0,1 a un 10 %, preferentemente de un 0,5 a un 5 %, en peso de aluminio.

estando constituido el saldo, generalmente, por elementos que provienen de los productos utilizados para su fabricación, como carbono, hidrógeno y oxígeno. Estos catalizadores se obtienen, preferentemente, mediante coprecipitación de al menos un compuesto de metal de transición y de un compuesto de magnesio por medio de un compuesto organoaluminico halogenado. Unos catalizadores de este tipo se conocen, se han descrito concretamente en las patentes de los Estados Unidos US 3901863, US 4292200 y US 4617360 (SOLVAY). En el procedimiento, el catalizador se introduce, preferentemente, únicamente en el primer reactor de polimerización, es decir que no hay introducción de catalizador fresco en el reactor ulterior de polimerización. La cantidad de catalizador introducida en el primer reactor se regula, por lo general, para obtener una cantidad de al menos 0,5 mg de metal de transición por litro de diluyente. La cantidad de catalizador no sobrepasa, habitualmente, de 100 mg de metal de transición por litro de diluyente.

El cocatalizador empleado en el procedimiento es, preferentemente, un compuesto organoaluminico. Se prefieren los compuestos organoaluminicos no halogenados de fórmula  $AlR_3$  en los que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Se prefieren, particularmente, el trietilaluminio y el triisobutilaluminio. El cocatalizador se introduce en el primer reactor de polimerización. Puede introducirse, igualmente, cocatalizador fresco en el reactor ulterior. La cantidad de cocatalizador introducida en el primer reactor es, por lo general, de al menos  $0,1 \times 10^{-3}$  mol por litro de diluyente. No sobrepasa, habitualmente, de  $5 \times 10^{-3}$  mol por litro de diluyente. Llegado el caso, la cantidad de cocatalizador fresco introducida en el reactor ulterior no sobrepasa, habitualmente, de  $5 \times 10^{-3}$  mol por litro de diluyente.

La temperatura de polimerización es, generalmente, de 20 a 130 °C. Es, preferentemente, de al menos 60 °C. De manera preferente, no sobrepasa de 115 °C. La presión total a la que se efectúa el procedimiento es, por lo general, de 0,1 MPa a 10 MPa. En el primer reactor de polimerización, la presión total es, preferentemente, de al menos 2,5 MPa. De manera preferente, no sobrepasa de 5 MPa. En el reactor ulterior de polimerización, la presión total es, preferentemente, de al menos 1,3 MPa. De manera preferente, no sobrepasa de 4,3 MPa.

La duración de polimerización en el primer reactor y en el reactor ulterior es, por lo general, de al menos 20 minutos, preferentemente, de al menos 30 minutos. La duración de polimerización no sobrepasa, habitualmente, de 5 horas, preferentemente, de 3 horas.

Para efectuar el procedimiento, se puede emplear una instalación que comprenda más de dos reactores de polimerización conectados en serie. Se limita, preferentemente, a dos reactores de polimerización conectados en serie, separados mediante un dispositivo que permite efectuar la reducción de presión.

En el procedimiento, se recoge a la salida del reactor de polimerización ulterior, una suspensión que comprende una composición que comprende de un 30 a un 70 % en peso del homopolímero (A) y de un 30 a un 70 % en peso del copolímero (B). La composición de polímeros de etileno puede separarse de la suspensión mediante cualquier medio conocido. Habitualmente, la suspensión se somete a una reducción de presión (reducción final) para eliminar el diluyente, el etileno, el hexeno y, eventualmente, el hidrógeno de la composición. Según una variante del procedimiento y, más particularmente cuando el diluyente es el isobutano, los gases que salen de la primera

reducción (reducción intermedia entre los dos reactores de polimerización) y de la reducción final se mezclan, se comprimen y se envían hacia una unidad de destilación. Esta unidad de destilación se compone, ventajosamente, de una o de dos columnas de destilación en serie. En la cabecera de columna, se extrae etileno e hidrógeno, en el pie de columna se extrae una mezcla de isobutano y de hexeno y de un plato intermedio, se extrae isobutano exento de hexeno. La mezcla isobutano-hexeno se recicla, entonces, en el reactor ulterior de polimerización, mientras que el isobutano exento de hexeno se recicla en el primer reactor.

El procedimiento permite obtener, con un buen rendimiento y con un bajo contenido de oligómeros, una composición de polímeros de etileno que presenta un muy buen compromiso entre las propiedades mecánicas y las propiedades de aplicación.

La invención se refiere a un conducto fabricado por medio de una composición de polímeros de etileno que comprende de un 30 a un 70 % en peso respecto al peso total de la composición de un homopolímero del etileno (A) que tiene un índice de fluidez  $MI_2$  de 5 a 1.000 g/10 min y de un 30 a un 70 % en peso respecto al peso total de la composición de un copolímero del etileno y del hexeno (B) que tiene un índice de fluidez  $MI_5$  de 0,01 a 2 g/10 min, susceptible de obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Una característica esencial de la composición es que está constituida por una mezcla íntima y homogénea del homopolímero (A) y del copolímero (B), preparándose el copolímero (B) en presencia del homopolímero (A). La composición está constituida por partículas que comprenden a la vez homopolímero (A) y copolímero (B).

La cantidad de homopolímero (A) en la composición de polímeros de etileno según la invención es, preferentemente, de al menos un 40 %, más particularmente, de al menos un 42 % en peso respecto al peso total de la composición. La cantidad de homopolímero (A) no sobrepasa, preferentemente, de un 60 % en peso. Se han obtenido buenos resultados con una cantidad de homopolímero (A) que no sobrepasa de un 58 % en peso respecto al peso total de la composición.

La cantidad de copolímero (B) es, preferentemente, de al menos un 40 %, más particularmente, de al menos un 42 % en peso respecto al peso total de la composición. La cantidad de copolímero (B) no sobrepasa, preferentemente, de un 60 % en peso. Se han obtenido buenos resultados con una cantidad de copolímero (B) que no sobrepasa de un 58 % en peso respecto al peso total de la composición.

La composición comprende, generalmente, al menos un 95 %, preferentemente al menos un 99 % en peso del conjunto del homopolímero (A) y del copolímero (B). Se prefiere, muy particularmente, una composición constituida exclusivamente por el homopolímero (A) y por el copolímero (B).

La composición presenta, generalmente, un índice de fluidez  $MI_5$  de al menos 0,07 g/10 min, preferentemente de al menos 0,1 g/10 min. El  $MI_5$  de la composición no sobrepasa, habitualmente, de 10 g/10 min, preferentemente, de 7 g/10 min. Se prefieren, particularmente, las composiciones de las que el  $MI_5$  no sobrepasa de 1 g/10 min. La composición presenta, ventajosamente, un HLMI de al menos 2 g/10 min y que, por otra parte, no sobrepasa de 100 g/10 min.

Una característica importante de la composición es que presenta una distribución amplia o bimodal de peso molecular. Esta característica se ilustra mediante la relación de los índices de fluidez medidos bajo cargas diferentes y, más precisamente, mediante la relación  $HLMI/MI_5$ . Las composiciones presentan, habitualmente, una relación  $HLMI/MI_5$  superior a 10, preferentemente superior a 15. La relación  $HLMI/MI_5$  no sobrepasa, habitualmente, de 150. De manera preferente, la relación  $HLMI/MI_5$  no sobrepasa de 50. En las composiciones, la relación entre la viscosidad intrínseca del copolímero (B) ( $\eta_B$ ) y la del homopolímero (A) ( $\eta_A$ ) es de al menos 2. La relación  $\eta_B/\eta_A$  no sobrepasa, generalmente, de 12, preferentemente de 10. Se prefiere, particularmente, una relación que no sobrepasa de 7.

Además, la composición presenta una viscosidad dinámica  $\mu_2$  medida a 190 °C en un gradiente de velocidad de 100  $s^{-1}$ , de 10 a 30.000 dPa.s. En el marco de la presente invención, la viscosidad dinámica  $\mu_2$  se determina mediante extrusión del polímero a 190 °C, a través de una boquilla de una longitud de 15 mm y de un diámetro de 1 mm, a una velocidad constante que corresponde a un gradiente de velocidad de 100  $s^{-1}$  y midiendo la fuerza transmitida por el pistón durante su descenso. La viscosidad dinámica  $\mu_2$  se calcula, entonces, mediante la relación  $\mu_2 = 233 \times F_p$ , en la que  $F_p$  representa la fuerza media ejercida por el pistón durante la duración de medida de 30 segundos expresada en daN. El cilindro y el pistón del reómetro utilizados para esta medida responden a los criterios del utilizado para la medida del índice de fluidez según la norma ASTM D 1238 (1986).

Las composiciones presentan, generalmente, una masa volúmica estándar MVS medida según la norma ASTM D 792 (sobre una muestra preparada según la norma ASTM D 1928 Proceso C), de al menos 930  $kg/m^3$ . Las composiciones presentan, preferentemente, una MVS superior a 935  $kg/m^3$ . Composiciones que han dado buenos resultados son aquellas de las que la MVS es al menos igual a 940  $kg/m^3$ . A menudo, la MVS no sobrepasa de

5 965 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente, no sobrepasa de 960 kg/m<sup>3</sup>. Se prefieren, particularmente, las composiciones de las que la MVS es inferior a 955 kg/m<sup>3</sup>. La MVS del homopolímero (B) presente en las composiciones es, generalmente, de al menos 960 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente, de al menos 965 kg/m<sup>3</sup>. Se prefiere, muy particularmente, un homopolímero (A) que tenga una MVS de al menos 970 kg/m<sup>3</sup>. La MVS del copolímero (B) es, generalmente, de 910 a 940 kg/m<sup>3</sup>. La MVS del copolímero (B) es, preferentemente, de al menos 915 kg/m<sup>3</sup>. La MVS del copolímero (B) no sobrepasa, preferentemente, de 938 kg/m<sup>3</sup>, más particularmente de 935 kg/m<sup>3</sup>.

Las composiciones son convenientes para emplearse según los procedimientos clásicos de moldeo de artículos y, más particularmente, según los procedimientos de extrusión y de extrusión-soplado.

10 Las composiciones son muy convenientes para la fabricación de películas, en particular mediante extrusión-soplado. Las composiciones permiten obtener películas que presentan a la vez un aspecto de superficie bonito (ausencia de defectos llamados "Shark Skin", en inglés "Piel de Tiburón") y una buena resistencia al desgarrar y a la perforación.

15 Las composiciones son muy particularmente convenientes para la extrusión de conductos, concretamente de conductos para el transporte de fluidos bajo presión, como el agua y el gas. La invención se refiere a la utilización de una composición de este tipo para la fabricación de conductos. La fabricación de conductos mediante extrusión de una composición de este tipo se efectúa, ventajosamente, en una cadena de extrusión que comprende una extrusora, un calibrador y un dispositivo de tiro. La extrusión se realiza, generalmente, en una extrusora de tipo monotornillo y a una temperatura de 150 a 230 °C. El calibrado de los conductos puede efectuarse mediante la creación de una depresión en el exterior del conducto y/o mediante la creación de una sobrepresión en el interior del conducto.

20 Los conductos fabricados por medio de estas composiciones se caracterizan por:

- una buena resistencia a la propagación lenta de fisuras (ESCR), que se traduce en un tiempo a la rotura generalmente superior a 2.000 horas, como se mide, a 80 °C, en un tubo entallado que tiene un diámetro de 110 mm y un espesor de 10 mm y bajo una tensión de 4,6 MPa según el método descrito en la norma ISO F/DIS 13479 (1996),

25 - una buena resistencia a la propagación rápida de fisuras (RCP), que se traduce en una parada de la propagación de fisura a una presión interna generalmente al menos igual a 12 bar, como se mide, a 0 °C, en un tubo con un diámetro de 110 mm y con un espesor de 10 mm según el método S4 descrito en la norma ISO F/DIS 13477 (1996), y

30 - una buena resistencia a la fluencia ( $\tau$ ), que se traduce en un tiempo a la rotura generalmente superior a 200 horas (medido, a 20 °C, en un tubo que tiene un diámetro de 50 mm y un espesor de 3 mm bajo una tensión circunferencial de 12,4 MPa según la norma ISO 1167).

35 Los conductos fabricados por medio de estas composiciones se caracterizan, en particular, por un mejor compromiso entre la resistencia a la propagación de fisuras (propagación lenta y propagación rápida de fisuras) y la resistencia a la fluencia respecto a las composiciones conocidas por la técnica anterior. La invención se refiere a los conductos, más particularmente a los conductos para el transporte de fluidos bajo presión, obtenidos mediante extrusión de una composición de este tipo.

40 Ni que decir tiene que cuando se utilizan para el moldeo en fundido de artículos, las composiciones pueden mezclarse con los aditivos de aplicación usuales de las poliolefinas, como estabilizantes (agentes antioxidantes y/o anti UV), agentes antiestáticos y agentes de aplicación ("*processing aid*", en inglés "ayuda para el procesamiento"), así como pigmentos. Se prefieren, particularmente, las mezclas que comprenden al menos un 95 %, preferentemente al menos un 97 %, en peso de una composición y al menos uno de los aditivos descritos anteriormente.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención.

45 El significado de los símbolos utilizados en estos ejemplos y las unidades que expresan las magnitudes mencionadas y los métodos de medidas de estas magnitudes se detallan a continuación.

Q = contenido de comonomero del copolímero (B), expresado en % en peso. En el caso del hexeno, el contenido se ha medido como se ha descrito anteriormente; en el caso del buteno, el contenido de buteno se ha medido, igualmente, mediante RMN según el método descrito anteriormente, pero utilizando las rayas características del buteno (11, 18 y 39,6 ppm).

50 QT = contenido de comonomero de la composición, expresado en % en peso. Este contenido se mide como se ha explicado anteriormente para el contenido de comonomero del copolímero (B).

Elmendorf = resistencia al desgarro medida según la norma ASTM D1922-67; L designa la medida en el sentido longitudinal de la película, T designa la medida en el sentido transversal de la película.

DDT = resistencia a la perforación medida según la norma ISO 7765-1 (*"Dart Drop Test"*, en inglés "Ensayo de Caída de Dardo"). Los valores se han expresado en g por espesor de la película en  $\mu\text{m}$ .

5 Los otros símbolos se han detallado en la descripción.

Los valores marcados con \* se han calculado a partir de los valores medidos para el polímero fabricado en el reactor 1 y para la composición proveniente del reactor 2.

### Ejemplos 1, 2, 4 y 7

#### a) Preparación del catalizador

10 Se ha hecho reaccionar durante 4 horas a 150 °C dietilato de magnesio con tetrabutolato de titanio en cantidades tales que la relación molar de titanio al magnesio sea igual a 2. A continuación, se ha clorado y precipitado el producto de reacción obtenido de esta manera poniéndolo en contacto con una solución de dicloruro de etilaluminio durante 90 minutos a 45 °C. El catalizador obtenido de esta manera, recogido de la suspensión, comprendía (% en peso): Ti: 17; Cl: 41; Al: 2; Mg: 5.

#### 15 b) Preparación de la composición

Se ha fabricado una composición de polímeros de etileno en suspensión en el isobutano en dos reactores de bucle conectados en serie, separados mediante un dispositivo que permite efectuar en continuo la reducción de presión. En el primer reactor de bucle, se ha introducido en continuo el isobutano, el etileno, el hidrógeno, trietilaluminio y el catalizador descrito en el punto a) y en este medio, se ha efectuado la polimerización del etileno para formar el homopolímero (A). Se ha extraído, en continuo, de dicho reactor dicho medio que comprende, además, el homopolímero (A), y se le ha sometido a una reducción (60 °C, 0,7 MPa) para eliminar al menos una parte del hidrógeno. El medio al menos parcialmente desgasificado de hidrógeno que resulta se ha introducido, entonces, en continuo en un segundo reactor de polimerización, al mismo tiempo que etileno, hexeno, isobutano e hidrógeno y se ha efectuado en él la polimerización del etileno y del hexeno para formar el copolímero (B). Se ha extraído en continuo del segundo reactor la suspensión que comprende la composición de polímeros de etileno y se ha sometido esta suspensión a una reducción final para evaporar el isobutano y los reactivos presentes (etileno, hexeno e hidrógeno) y para recuperar la composición bajo la forma de un polvo que se ha sometido a un secado para finalizar la desgasificación del isobutano. Las otras condiciones de polimerización se especifican en la tabla 1. Las propiedades de las composiciones finales se presentan en la tabla 2.

#### 30 c) Utilización de la composición para la preparación de películas

Las composiciones de los diferentes ejemplos se han utilizado para la fabricación de películas mediante extrusión-soplado a través de una boquilla de un diámetro de 100 mm, con un grado de hinchamiento (relación entre el diámetro de la burbuja y el diámetro de la boquilla de extrusión) fijado en 4 y una altura de cuello de 6 veces el diámetro de la boquilla de extrusión. Las propiedades mecánicas de las películas obtenidas se presentan en la tabla 2.

### Ejemplo comparativo 3R

Se ha fabricado una composición de polímeros de etileno en la instalación y con el catalizador y el cocatalizador descritos en el ejemplo 1, pero utilizando hexano como diluyente y buteno como comonomero en el segundo reactor. Las otras condiciones se especifican en la tabla 1.

40 Las propiedades de la composición obtenida se presentan en la tabla 2.

Se han fabricado películas con esta composición no conforme a la invención en las mismas condiciones que para los ejemplos 1, 2, 4 y 7. Las propiedades mecánicas de las películas obtenidas se presentan, igualmente, en la tabla 2.

### Ejemplos comparativos 5R y 6R

45 Se ha fabricado una composición de polímeros de etileno en la instalación y con el catalizador y el cocatalizador descritos en el ejemplo 1, pero utilizando hexeno como comonomero en los dos reactores de polimerización. Las otras condiciones se especifican en la tabla 1.

Las propiedades de las composiciones obtenidas se presentan en la tabla 2.

Se han fabricado películas con estas composiciones no conformes a la invención en las mismas condiciones que para los ejemplos 1, 2, 4 y 7. Las propiedades mecánicas de las películas obtenidas se presentan, igualmente, en la tabla 2.

5

TABLA 1

EJEMPLO	1	2	3R	4	5R	6R	7
REACTOR 1							
diluyente	isobutano	isobutano	hexano	isobutano	isobutano	isobutano	isobutano
C2 (g/kg)	9	9	14	10	9	8,8	10
comonomero	-	-	-	-	1-hexeno	1-hexeno	-
comon./C2 (mol/mol)	0	0	0	0	0,37	0,37	0
H2/C2 (mol/mol)	0,449	0,447	0,437	0,398	0,370	0,428	0,451
T (°C)	85	85	85	85	85	85	85
tiempo estancia (h)	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
REACTOR 2							
diluyente	isobutano	isobutano	hexano	isobutano	isobutano	isobutano	isobutano
C2 (g/kg)	32	33	13	35	35	38	38
comonomero	1-hexeno	1-hexeno	1-buteno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
comon./C2 (mol/mol)	1,52	1,41	0,82	2,72	1,76	1,27	1,64
H2/C2 (mol/mol)	0,010	0,011	0,009	0,016	0,017	0,021	0,009
T (°C)	85	85	85	85	85	83	85
tiempo estancia (h)	1,23	1,23	1,23	1,27	1,27	1,23	1,23

TABLA 2

EJEMPLO	1	2	3R	4	5R	6R	7
polím.fabricado react. 1	homopolímero	homopolímero	homopolímero	homopolímero	copo C2-C6	copo C2-C6	homopolímero
peso (%)	45	45	45	55	55	45	45
Ml <sub>2</sub> (g/10 min)	99,8	97,6	101,5	116	121	133	102
η <sub>A</sub> (dl/g)	0,84	0,84	0,84	0,81	0,81	0,79	0,84
MVS (kg/m <sup>3</sup> )	968	969	969	968	962	961	967
polím.fabricado react. 2	copo C2-C6	copo C2-C6	copo C2-C4	copo C2-C6	copo C2-C6	copo C2-C6	copo C2-C6
peso (%)	55	55	55	45	45	55	55
Ml <sub>5</sub> *(g/10 min)	0,04	0,05	0,05	0,015	0,015	0,04	0,04
MVS (kg/m <sup>3</sup> )	937,5	935	936,8	926,8	935,7	939,7	936,5
Q *(% peso)	2,84	2,62	2,33	5,07	3,28	2,37	3,05
composición proveniente							
QT (% peso)	1,56	1,44	1,28	2,28	1,86	1,62	1,68
Ml <sub>5</sub> (g/10 min)	0,31	0,35	0,37	0,23	0,22	0,28	0,30
HLMl (g/10 min)	5,7	6,1	7,4	6,6	6,7	5,7	5,7
MVS (kg/m <sup>3</sup> )	951	950	951	949	950	949	950
μ <sub>2</sub> (dPa.s)	27.200	27.500	25.200	22.600	22.300	26.200	26.600
Propiedades películas							
espes.película (μm)	29	30	31	32	32	35	28
DDT (g/μm)	8,4	7,6	6,7	10,8	9,5	8,5	10,0
Elmendorf L (g)	26	26	23			42	26
Elmendorf T (g)	355	305	312			379	288

5 La tabla 2 muestra que las composiciones que comprenden un homopolímero y un copolímero etileno/hexeno obtenidas mediante el procedimiento empleado en el marco de la invención presentan mejores propiedades mecánicas (resistencia al desgarrar y resistencia a la perforación) respecto a una composición que comprende buteno en el lugar del hexeno (ej. 1 y 2 respecto al ej. 3R) y respecto a composiciones que comprenden dos copolímeros al hexeno (ej. 4 respecto al ej. 5R y ej. 7 respecto al ej. 6R).

**Ejemplos 8 y 9R**

Estos ejemplos se han efectuado en la instalación y con el catalizador y el cocatalizador descritos en el ejemplo 1. Las condiciones de polimerización en los dos reactores se resumen en la tabla 3.

TABLA 3

EJEMPLO	8	9R
diluyente	isobutano	hexano
REACTOR 1		
C2 (g/kg)	14,9	10,7
H2/C2	0,46	0,38
T (°C)	85	85
tiempo estancia (h)	2,3	3,1
REACTOR 2		
C2 (g/kg)	21,9	14,9
comonomero	hexeno	buteno
comonom./C2	1,61	0,89
H2/C2	0,0048	0,0033
T (°C)	75	75
tiempo estancia (h)	1,3	1,93

10

Las propiedades de las composiciones finales se resumen en la tabla 4. 997 partes de la composición obtenida se han mezclado con 2 partes de un agente antioxidante y 1 parte de un agente anti UV y la mezcla se ha granulado mediante extrusión en una extrusora a una temperatura de 230 °C.

15 A continuación, se han fabricado conductos mediante extrusión de estos gránulos en una extrusora de tipo monotornillo a 200 °C. Las propiedades medidas en estos conductos se recogen en la tabla 4. Se muestra que la composición que comprende un copolímero etileno-hexeno (ej. 8) presenta un mejor compromiso entre la resistencia a la propagación de fisuras (resistencia a la propagación lenta de fisuras y resistencia a la propagación rápida de fisuras) y la resistencia a la fluencia respecto a una composición que comprende un copolímero etileno-buteno (ej. 9R).

20

TABLA 4

EJEMPLO	8	9R
Polímero fabricado en el reactor 1	homo	homo
peso (%)	50,2	50,8
Ml <sub>2</sub> (g/10 min)	575	468
η <sub>A</sub> (dl/g)	0,59	0,62
MVS (kg/m <sup>3</sup> )	973	972
Polímero fabricado en el reactor 2	copo C2-C6	copo C2-C4
peso (%)	49,8	49,2

ES 2 536 111 T3

EJEMPLO	8	9R
MI <sub>5</sub> *(g/10 min)	0,03	0,025
MVS *(kg/m <sup>3</sup> )	927,1	925,8
Q *(% peso)	3	2,5
Composición proveniente del react. 2		
QT (% peso)	1,5	1,24
MI <sub>5</sub> (g/10 min)	0,31	0,31
MVS (kg/m <sup>3</sup> )	949,6	948,7
μ <sub>2</sub> (dPa.s)	22.100	20.500
ESCR (h)	>7.224	7.344
RCP (bar) a 0 °C	>12	>12
a -15 °C	>12	>12
τ (h)	1.780	235

**Ejemplo 10**

Este ejemplo se ha efectuado en la instalación del ejemplo 1, con un catalizador que comprende, en % en peso, Ti: 5; Zr: 18; Cl: 45; Al: 5; Mg: 6 y triisobutilaluminio como cocatalizador. Las condiciones de polimerización en los dos reactores se resumen en la tabla 5.

5

TABLA 5

EJEMPLO	10
diluyente	Isobutano
REACTOR 1	
C2 (g/kg)	25,2
H2/C2	0,47
T (°C)	85
tiempo estancia (h)	3,29
REACTOR 2	
C2 (g/kg)	29,8
comonomero	Hexeno
comonom./C2	1,32
H2/C2	0,0048
T (°C)	75
tiempo estancia (h)	1,86

Las propiedades de las composiciones finales se resumen en la tabla 6. 997 partes de la composición obtenida se han mezclado con 2 partes de un agente antioxidante y 1 parte de un agente anti UV y la mezcla se ha granulado mediante extrusión en una extrusora a una temperatura de 230 °C.

10

## ES 2 536 111 T3

A continuación, se han fabricado conductos mediante extrusión de estos gránulos en una extrusora de tipo monotorrillo a 200 °C. Las propiedades medidas en estos conductos se recogen en la tabla 6.

TABLA 6

EJEMPLO	10
Polímero fabricado en el reactor 1	Homo
peso (%)	53,4
Ml <sub>2</sub> (g/10 min)	400
MVS (kg/m <sup>3</sup> )	971,8
Polímero fabricado en el reactor 2	Copo C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>
peso (%)	46,6
Ml <sub>5</sub> *(g/10 min)	0,04
MVS *(kg/m <sup>3</sup> )	923,5
Q *(% peso)	3
Composición proveniente del react. 2	
QT (% peso)	1,4
Ml <sub>5</sub> (g/10 min)	0,54
MVS (kg/m <sup>3</sup> )	948,7
μ <sub>2</sub> (dPa.s)	19.000
ESCR (h)	>3.600

REIVINDICACIONES

1. Conducto fabricado por medio de una composición de polímeros de etileno, que comprende de un 30 a un 70 % en peso respecto al peso total de la composición de un homopolímero del etileno (A) que tiene un índice de fluidez  $MI_2$  de 5 a 1.000 g/10 min y una masa volúmica estándar MVS de al menos 965 kg/m<sup>3</sup> y de un 30 a un 70 % en peso respecto al peso total de la composición de un copolímero del etileno y del hexeno (B) que tiene un índice de fluidez  $MI_5$  de 0,01 a 2 g/10 min y una masa volúmica estándar MVS de 915 a 935 kg/m<sup>3</sup>, preparándose el copolímero (B) en presencia del homopolímero (A), para que la composición esté constituida por partículas que comprenden a la vez homopolímero (A) y copolímero (B),
- 5
- caracterizado porque la composición tiene una viscosidad dinámica  $\mu_2$  medida a 190 °C en un gradiente de velocidad de 100 s<sup>-1</sup>, de 10 a 30.000 dPa.s., y una relación entre la viscosidad intrínseca del copolímero (B) ( $\eta_B$ ) y la del homopolímero (A) ( $\eta_A$ ) de al menos 2, y la composición es susceptible de obtenerse mediante un procedimiento tal que en un primer reactor, se polimeriza etileno en suspensión en un medio que comprende un diluyente, hidrógeno, un catalizador a base de un metal de transición y un cocatalizador, para formar de un 30 a un 70 % en peso respecto al peso total de la composición del homopolímero del etileno (A),
- 10
- se extrae de dicho reactor dicho medio que comprende, además, el homopolímero (A) y se le somete a una reducción para desgasificar al menos una parte del hidrógeno, a continuación,
- 15
- se introduce en un reactor ulterior dicho medio al menos parcialmente desgasificado que comprende el homopolímero (A), así como etileno y 1-hexeno y, eventualmente, al menos otra  $\alpha$ -olefina y se efectúa en él la polimerización en suspensión para formar de un 30 a un 70 % en peso respecto al peso total de la composición del copolímero del etileno y del hexeno (B).
- 20
2. Conducto según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de hexeno del copolímero (B) es de al menos un 0,4 % y de como máximo un 10 % en peso.
3. Conducto según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el copolímero (B) está constituido esencialmente por unidades monómeras derivadas del etileno y del 1-hexeno.
- 25
4. Conducto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el homopolímero (A) presenta un  $MI_2$  de al menos 50 y que no sobrepasa de 700 g/10 min y por que el copolímero (B) presenta un  $MI_5$  de al menos 0,015 y que no sobrepasa de 0,1 g/10 min.
- 30
5. Conducto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la composición de polímeros de etileno presenta una masa volúmica estándar MVS de 930 a 965 kg/m<sup>3</sup>, un  $MI_5$  de al menos 0,07 y que no sobrepasa de 10 g/10 min y una relación  $HLMI/MI_5$  superior a 10.
- 35
6. Conducto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque presenta una resistencia a la propagación rápida de fisuras (RCP) al menos igual a 12 bar, como se mide, a 0 °C, en un tubo con un diámetro de 110 mm y con un espesor de 10 mm según el método S4 descrito en la norma ISO F/DIS 13477 (1996); y una resistencia a la propagación lenta de fisuras (ESCR) superior a 2.000 horas, como se mide, a 80 °C, en un tubo entallado que tiene un diámetro de 110 mm y un espesor de 10 mm y bajo una tensión de 4,6 MPa según el método descrito en la norma ISO F/DIS 13479 (1996); y una resistencia a la fluencia ( $\tau$ ) superior a 200 horas, como se mide, a 20 °C, en un tubo que tiene un diámetro de 50 mm y un espesor de 3 mm bajo una tensión circunferencial de 12,4 MPa según la norma ISO 1167.