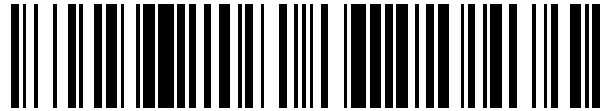


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 635**

51 Int. Cl.:

F16L 9/12 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2009 E 09764750 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2359042**

54 Título: **Capa para tuberías hecha a base de una composición de polietileno multimodal**

30 Prioridad:

19.12.2008 EP 08022192

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2016

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**ÄÄRILÄ, JARI y
HARJUNTAUSTA, JARMO**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 574 635 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

Capa para tuberías hecha a base de una composición de polietileno multimodal

5 La presente invención se refiere a una tubería que comprende una capa hecha a base de una composición de polietileno multimodal. Dicha capa puede utilizarse como la capa más externa de la tubería para proteger dicha tubería contra la fisuración por tensiones ambientales.

10 Las tuberías, que pueden ser tuberías poliméricas o metálicas, se utilizan habitualmente para transportar una sustancia calentada y/o enfriada, por ejemplo, agua, gas, petróleo, etc. Sin embargo, estas tuberías están sujetas a múltiples influencias, tales como tensiones mecánicas, debidas a fuerzas externas o tensiones congeladas, diferentes entornos químicos - dentro o fuera de la tubería - y/o diferentes temperaturas. Estas influencias puedan causar fallos prematuros del material de la tubería en forma de fisuras. Por lo tanto, para evitar estas fisuras, se utilizan capas externas, por ejemplo, capas de encamisado o de revestimiento externo, en aplicaciones de tubería.

15 Un requisito de dichas capas es mostrar un buen comportamiento de doblado en frío, pero también mostrar una fuerte resistencia a la fisuración por tensiones ambientales. Además, es de dominio público que es importante que la tubería, en particular la capa más externa, sea fácil de procesar, por ejemplo, para facilitar la extrusión. Durante la extrusión, pueden generarse puntos de inicio de fisuras causados, por ejemplo, por la formación de gel, partículas oxidadas, etc. Por lo tanto, se desea dar a conocer un material de tubería que muestre una buena capacidad de procesamiento para evitar dichos puntos de inicio de fisuras.

20 Además, se desea que el material deba poseer a una baja relación de contracción para reducir la creación de tensión congelada durante y después del procesamiento. Además, una buena resistencia a la abrasión también es importante para evitar puntos de inicio de fisuras y, por lo tanto, para obtener una tubería que muestre buena resistencia a la fisuración por tensiones ambientales.

25 Las composiciones de polietileno se utilizan frecuentemente para la producción de tuberías debido a sus propiedades físicas y químicas favorables tales como, por ejemplo, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y estabilidad a largo plazo. Sin embargo, es difícil dar a conocer una composición para tuberías que destaque en todas las propiedades mencionadas anteriormente de forma simultánea.

30 El documento US2005/288443 A1 da a conocer una resina que comprende un componente de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, posiblemente un copolímero de etileno, y un copolímero de etileno de alto peso molecular y baja densidad, adecuado para fabricar una serie de artículos, incluyendo tuberías que muestran excelente resistencia a la fisuración por tensiones ambientales. El componente de bajo peso molecular y alta densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,975, más preferentemente de 0,950 a 0,970, mientras que el componente de alto peso molecular y baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,950, más preferentemente de 0,925 a 0,945. El MFR₂ de la resina combinada varía entre 0,02 y 100 g/10 min y la densidad está en el intervalo de 0,93 a 0,96. Ambos componentes se producen en una polimerización soportada por catálisis.

35 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es dar a conocer una capa para una tubería hecha a base de un material de poliolefina con una buena capacidad de procesamiento, mientras que al mismo tiempo la capa hecha a base del material es capaz de proteger a una tubería contra la fisuración por tensiones ambientales.

40 La presente invención se basa en el descubrimiento de que los objetivos anteriores pueden conseguirse si la capa está hecha a base de una composición de polietileno multimodal que comprende una resina de base de polietileno que comprende dos copolímeros de etileno diferentes.

45 Por lo tanto, la presente invención da a conocer una tubería que comprende una capa hecha a base de una composición de polietileno que comprende una resina de base de polietileno, que comprende

a. un copolímero de etileno (A) y

50 b. un copolímero de etileno (B),

55 en la que el copolímero de etileno (A) tiene un peso molecular promedio en peso menor que un copolímero de etileno (B), y el copolímero de etileno (A) tiene una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm³, y el copolímero de etileno (B) tiene una densidad de 0,880 a 0,930 g/cm³, y la resina de base de polietileno tiene un índice de fluidez MFR₂ (2,16 kg/190°C) de 0,1 a 3,5 g/10 min y una densidad de 0,915 g/cm³ a 0,940 g/cm³, y en la que el copolímero de etileno (A) tiene un contenido de comonomeros entre el 1 y el 10% molar y el copolímero de etileno (B) tienen un contenido de comonomeros entre el 5 y el 20% molar.

60 Tal como se muestra más adelante, la composición de polietileno multimodal que comprende dicha resina de base de polietileno manifiesta un mejor comportamiento de doblado en frío y resistencia a la fisuración por tensiones medioambientales así como resistencia a la abrasión que materiales unimodales convencionales. Además, el

material muestra una capacidad de procesamiento en extrusión más fácil y relaciones de contracción inferiores.

En la presente invención, la expresión peso molecular denota el peso molecular promedio en peso M_w . Esta propiedad puede utilizarse directamente, o puede utilizarse el índice de fluidez (MFR) como una medida de ésta.

La expresión "resina de base" denota la totalidad de componentes poliméricos en la composición de polietileno, según la presente invención. Preferentemente, la resina de base está constituida por fracciones (A) y (B), comprendiendo opcionalmente además una fracción de prepolímero en una cantidad de hasta el 20% en peso, preferentemente hasta el 10% en peso, más preferentemente hasta el 5% en peso de la resina de base total.

El índice de fluidez MFR_2 (2,16 kg/190°C) de la resina de base de polietileno es preferentemente de 0,2 a 3,0 g/10 min, más preferentemente de 0,3 a 2,5 g/10 min y de la forma más preferente de 0,3 a 1,5 g/10 min.

Adicionalmente, el coeficiente del índice de fluidez $FRR_{21/2,16}$ de la resina de base de polietileno está preferentemente entre 30 y 135, más preferentemente entre 35 y 120, aún más preferentemente entre 40 y 110 y de la forma más preferente entre 50 y 90.

La densidad de la resina de base de polietileno está en el intervalo de 0,915 a 0,940 g/cm³ y de la forma más preferente en un intervalo de 0,916 a 0,930 g/cm³.

El índice de fluidez $MFR_{2,16}$ (2,16 kg/ 190°C) del copolímero de etileno (A) está preferentemente en un intervalo de 50 a 3000 g/ 10 min, más preferentemente en un intervalo de 50 a 1000 g/10 min y aún más preferente en un intervalo de 200 a 600 g/10 min.

La resina de base de polietileno de la presente invención comprende además un copolímero de etileno (B).

En la presente invención, el copolímero de polietileno (B) debe tener una densidad de 0,880 a 0,930 g/cm³, preferentemente de 0,895 a 0,925 g/cm³, y un índice de fluidez preferentemente de 0,01 a 0,8 g/ 10 min, preferentemente de 0,05 a 0,3 g/ 10 min.

Los comonómeros utilizados de ambos copolímeros de etileno pueden ser iguales o diferentes.

Como variación de comonómeros, pueden utilizarse alfaolefinas con C₄-C₂₀ átomos de carbono, pero los comonómeros son preferentemente un alqueno C₄-C₂₀, seleccionado entre el grupo de 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-icoseno, en particular, los comonómeros 1-buteno y/o 1-hexeno.

La cantidad de comonómero utilizada en el polímero de etileno (A) está entre el 1 y el 10% molar.

La cantidad de comonómero utilizada en el componente (B) está entre el 5 y el 20% molar.

La resina de base de polietileno de la composición de polietileno de la presente invención comprende dos copolímeros de etileno diferentes. Habitualmente, una composición de polietileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno, que se han producido en condiciones de polimerización diferentes dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere a al número de diferentes fracciones poliméricas de las que está compuesta la composición. De este modo, por ejemplo, una composición compuesta por dos fracciones solamente se denomina "bimodal".

La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, es aspecto del gráfico de la fracción de peso del polímero en función de su peso molecular, de dicho polietileno multimodal mostrará dos o más máximos o, como mínimo, se ensanchará de forma distinta en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso de varias etapas secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrán, cada una, su propia distribución de pesos moleculares y peso molecular promedio en peso. Cuando la curva de distribución de pesos moleculares de dicho polímero se registra, las curvas individuales de estas fracciones se superponen a la curva de distribución de pesos moleculares para el producto polimérico resultante total, produciendo habitualmente una curva con dos o más máximos distintos.

La resina de base de polietileno de la presente invención puede producirse y preferentemente se produce en un proceso de varias etapas en el que, por ejemplo, los polímeros de etileno (A) y (B) se producen en etapas subsiguientes. En tal caso, las propiedades de ambos polímeros producidos en la segunda y tercera etapa (o etapas adicionales) del proceso de varias etapas pueden inferirse a partir de polímeros, que se producen por separado en una única etapa aplicando condiciones de polimerización idénticas (por ejemplo, temperatura, presión parcial de los reactantes/diluyentes, medios de suspensión, tiempo de reacción idénticos) con respecto a la etapa del proceso de varias etapas en el que se produce el copolímero, y utilizando un catalizador en el que no está presente ningún

polímero producido previamente. Como alternativa, las propiedades de las fracciones producidas en una etapa superior del proceso de varias etapas también puede calcularse, por ejemplo, según el documento B. Hagström, Conference on Polymer Processing (The Polymer Processing Society), Extended Abstracts and Final Programme, Gothenburg, 19 a 21 de agosto de 1997, 4:13.

Por lo tanto, aunque no directamente medibles en los productos del proceso de varias etapas, las propiedades del copolímero producido en etapas superiores de dicho proceso de varias etapas puede determinarse aplicando cualquiera o ambos de los procedimientos anteriores. El experto en la materia será capaz de seleccionar el procedimiento apropiado.

La composición de polietileno, según la presente invención, se produce preferentemente de modo que, como mínimo, uno de los copolímeros de etileno (A) y (B), preferentemente (B), se produce en una reacción en fase gaseosa.

Más preferente, uno de los copolímeros de etileno (A) y (B) de la resina de base de polietileno, preferentemente (A), se produce en una reacción en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle, y uno de los copolímeros de etileno (A) y (B), preferentemente (B), se produce en una reacción en fase gaseosa.

Además, la resina de base de polietileno preferentemente es una mezcla "in-situ". Dichas mezclas se producen preferentemente en un proceso de varias etapas. Sin embargo, una mezcla "in-situ" también puede producirse en una etapa de reacción utilizando dos o más tipos de catalizador diferentes.

Por consiguiente, es preferente que los copolímeros de etileno (A) y (B) de la resina de base de polietileno se produzcan en diferentes etapas de un proceso de varias etapas.

Preferentemente, el proceso de varias etapas comprende, como mínimo, una etapa en fase gaseosa en la que, preferentemente, se produce el copolímero de etileno (B).

Más preferente, el copolímero de etileno (B) se produce en una etapa subsiguiente en presencia del copolímero de etileno (A) que ha sido producido en una etapa previa.

Es conocido previamente producir polímeros de olefina multimodales, en particular bimodales, tales como polietileno multimodal, en un proceso de varias etapas que comprende dos o más reactores conectados en serie. Como ejemplo de esta técnica anterior, puede mencionarse el documento EP 517 868, que se incorpora en el presente como referencia en su totalidad, incluyendo todas sus realizaciones preferentes tal como se describen en el mismo, como un proceso de varias etapas preferente para la producción de la composición de polietileno según la presente invención.

Preferentemente, las principales etapas de polimerización del proceso de varias etapas son tal como se describen en el documento EP 517 868, es decir, la producción de los copolímeros de etileno (A) y (B) se lleva a cabo como una combinación de polimerización en suspensión para el copolímero de etileno (A)/polimerización en fase gaseosa para el copolímero de etileno (B). La polimerización en suspensión se realiza preferentemente en un llamado reactor de bucle. Más preferente, la etapa de polimerización en suspensión precede a la etapa de fase gaseosa. El orden de las etapas también puede, sin embargo, invertirse.

Opcionalmente y de forma ventajosa, las principales etapas de polimerización pueden venir precedidas por una prepolimerización, en cuyo caso se produce hasta el 20% en peso, preferentemente del 1 al 10% en peso, más preferentemente del 1 al 5% en peso, de la resina de base total. El prepolímero es preferentemente un polímero de etileno (HDPE). En la prepolimerización, preferentemente todo el catalizador se carga en un reactor de bucle y la prepolimerización se realiza como una polimerización en suspensión. Dicha prepolimerización causa que se produzcan partículas menos finas en los siguientes reactores y al final se obtenga un producto más homogéneo.

Los catalizadores de polimerización incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tales como Ziegler-Natta (ZN), metalocenos, no metalocenos, catalizadores de Cr, etc. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo, con soportes convencionales que incluyen sílice, soportes que contienen Al y soportes a base de dicloruro de magnesio. Preferentemente, el catalizador es un catalizador ZN.

El producto final resultante está constituido por una mezcla íntima de los polímeros procedentes de los dos reactores, las diferentes curvas de distribución de pesos moleculares de estos polímeros formando juntas una curva de distribución de pesos moleculares que tiene un ancho máximo o dos máximos, es decir, el producto final es una mezcla polimérica bimodal.

Es preferente que la resina de base multimodal de la composición de polietileno, según la presente invención, sea una mezcla de polietileno bimodal compuesta por los polímeros de etileno (A) y (B), que opcionalmente comprende además una pequeña fracción de prepolimerización en la cantidad, tal como se ha descrito anteriormente. También es preferente que esta mezcla polimérica multimodal se haya producido mediante polimerización, tal como se ha

descrito anteriormente, en condiciones de polimerización diferentes en dos o más reactores de polimerización conectados en serie. Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción obtenidas de este modo, es lo más preferente que la polimerización se lleve a cabo en una combinación de un reactor de bucle/un reactor en fase gaseosa.

5 Preferentemente, las condiciones de polimerización en el procedimiento de dos etapas preferido se seleccionan de modo que el polímero comparativamente molecular bajo se produce en una etapa, preferentemente la primera etapa, debido a un alto contenido de agente de transferencia de cadena (hidrógeno gaseoso), mientras que el polímero molecular alto que tiene un contenido de comonomeros se produce en otra etapa, preferentemente la
10 segunda etapa. El orden de estas etapas puede, sin embargo, invertirse.

En la realización preferente de la polimerización en un reactor de bucle seguido por un reactor en fase gaseosa, la temperatura de polimerización en el reactor de bucle preferentemente es de 75 a 110°C, más preferentemente es de 80 a 105°C, y de la forma más preferente es de 82 a 100°C, y la temperatura en el reactor en fase gaseosa
15 preferentemente es de 65 a 105°C, más preferentemente es de 70 a 100°C, y de la forma más preferente es de 72 a 97°C.

La composición, preferentemente, si se produce en un proceso que comprende una etapa de mezcla, en la que la composición de la resina de base, es decir, la mezcla, que se obtiene habitualmente como un polvo de resina de base procedente del reactor, se extruye en una extrusora y, a continuación, se granula en microgránulos de polímero de una manera conocida en la técnica.

La extrusora puede ser, por ejemplo, cualquier unidad de mezclado o extrusora utilizada convencionalmente, preferentemente es una extrusora de doble husillo corrotante o contrarrotante, o un mezclador interno tal como un mezclador de tipo Banbury o una extrusora de husillo único tal como una coamasadora Buss o una extrusora de husillo único convencional. También pueden utilizarse mezcladores estáticos tales como Kenics, Koch, etc.

En la presente invención, la relación en peso entre el copolímero de etileno (A) y (B) en la resina de base de polietileno es preferentemente de 0,50 a 1 a aproximadamente 1,5:1

30 Además, la composición de polietileno de la presente invención también puede comprender aditivos como agentes de procesamiento adhesivos, antioxidantes, pigmentos, cargas, retardantes de la llama y similares. También puede comprender negro de humo hasta el 6% u otro estabilizante UV para mejor resistencia UV y puede ser de color natural o teñirse durante o antes del procesamiento.

35 Preferentemente, en esta etapa de extrusión, los aditivos u otros componentes poliméricos pueden añadirse a la composición en la cantidad deseada.

La composición de polietileno de la presente invención preferentemente tiene una resistencia a la tracción, como mínimo, de 28 MPa, más preferentemente, como mínimo, de 30 MPa, de la forma más preferente, como mínimo, de 35 MPa determinada según la norma ISO 527. Habitualmente, el límite superior medido de la resistencia a la tracción es de 80 MPa.

45 El alargamiento a rotura de la composición de polietileno está preferentemente entre el 500 y el 1200%, más preferentemente entre el 550 y el 1000% y aún más preferentemente entre el 600 y el 900%, determinado según la norma ISO 527.

Además, la composición de polietileno preferentemente tiene un módulo de flexión, como mínimo, de 280 MPa, más preferentemente, como mínimo, de 350 MPa, determinado según la norma ISO 178. Sin embargo, es preferente que el módulo de flexión sea menor que 500, más preferentemente menor que 450, y de la forma más preferente menor que 420, según la norma ISO 178.

La pérdida de peso por abrasión está preferentemente por debajo de 17,5 mg/1000 ciclos, más preferentemente por debajo de 17,0 mg/1000 ciclos, según la norma ASTM D 4060 y la contracción después de 24 horas preferentemente está por debajo del 0,3%, más preferentemente por debajo del 0,2%, determinada según la norma AEIC C S5-94.

Adicionalmente, la resistencia a la propagación de fisuras lentas de la composición de polietileno preferentemente es a 4 MPa, como mínimo, 80 horas, más preferentemente, como mínimo, 200 horas, aún más preferentemente, como mínimo, 500 horas, y de la forma más preferente, como mínimo, 1000 horas, determinada según la norma ISO 6252-1992 (e) y la deformación por calor está preferentemente por debajo del 50%, más preferentemente por debajo del 30%, de la forma más preferente por debajo del 20%, determinada según la norma EN-60811-3-1. Habitualmente, debido a requisitos técnicos de los procedimientos medición, la resistencia a fisuras lentas de la composición de polietileno es a 4 MPa no mayor de 8000 horas, según la norma ISO 6252-1992(e) y la deformación por calor no está por debajo del 0,5%, según la norma EN-60811-3-1.

La composición de polietileno, según la presente invención, se utiliza para la fabricación de una capa de una tubería.

La capa de la presente invención se utiliza preferentemente como capa más externa de la tubería y tiene preferentemente un grosor de 0,05 mm a 20 mm.

5 La tubería de la presente invención comprende una o más capas hechas a base de la composición de polietileno descrita anteriormente y puede ser una tubería de acero o polimérica.

10 Figura 1: representación gráfica de una prueba CTL; A: Longitud total; B: Anchura en los extremos, C: Distancia al centro entre soportes, D: Longitud paralela; E: Anchura de la parte paralela estrecha; F: Diámetro de Hale; G: Entalladura principal; H: Surcos laterales; I: Grosor de la placa

Procedimientos

15 *a. Índice de fluidez*

El índice de fluidez se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR de los polímeros de etileno se mide con una carga de 2,16 kg a 190°C.

20 *b. Densidad*

La densidad se mide según la norma ISO 1183, la preparación de la muestra se realiza según la norma ISO 18722B.

25 *c. Prueba de tracción*

Se llevaron a cabo pruebas de tracción según la norma ISO 527-3 utilizando un espécimen moldeado por inyección, tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (forma de hueso para perro, 3 mm de grosor).

30 El módulo de tracción (módulo E) también se determinó según la norma ISO 527-3 y se calculó a partir de la parte lineal de los resultados de la prueba de tracción.

35 *d. Módulo de flexión*

El módulo de flexión se midió según la norma ISO 178 en espécimen de muestra moldeado por compresión.

e. Resistencia a la abrasión

40 La abrasión de Taber se midió según la norma ASTM D 4060.

El espécimen es una placa de 2 mm de grosor, 100x100 mm², moldeada por compresión que tiene un agujero con 6,3 mm de diámetro en el centro. La temperatura del espécimen se controló durante, como mínimo, 24 horas a 23°C de temperatura y el 50% de humedad relativa. La prueba se realiza utilizando una rueda de abrasión CS-17. La rueda se ajusta colocando el espécimen en el dispositivo y haciendo funcionar la rueda 50 ciclos. A continuación, el espécimen se limpia cuidadosamente y se pesa, después de lo cual el espécimen se coloca en el dispositivo de prueba y se inicia la prueba. El índice de desgaste (I) se calcula como:

$$I = \frac{(A - B) \cdot 1000}{C}$$

50 A: peso del espécimen antes de la abrasión,
B: peso del espécimen después de la abrasión y
C: número de ciclos de abrasión.

55 El ajuste de la rueda se realiza al comienzo de cada prueba y después de 500 ciclos.

f. Prueba de doblado en frío

La prueba de doblado en frío se lleva a cabo según la norma EN 60811-1-4.

60 *g. Deformación por calor*

La deformación por calor se midió según la norma EN 60811-3-1.

h. Contracción

La contracción se midió según la norma AEIC C S5-94

5 *i. CTL*

La resistencia al desarrollo de fisuras lentas se determina según la norma ISO 6252-1992 (E).

10 La prueba CTL es una prueba para el desarrollo acelerado de fisuras lentas donde la aceleración se mantiene mediante temperatura elevada de 60°C. La prueba se realiza en una solución surfactante y la incorporación de una entalla acelera el tiempo hasta el fallo y garantiza una deformación plana en las muestras. La tensión en estas muestras se modificó entre 4,0 MPa y 7,0 MPa (tensión real en la región entallada). El surfactante utilizado en esta prueba fue IGEPAL CO-730. Un ejemplo de las dimensiones de las piezas de prueba puede verse a continuación.

15 Las muestras se preparan presionando una placa (véase la figura 1). Las placas se fresan posteriormente a las dimensiones adecuadas en un dispositivo de fijación en dos de los lados. Una entalla frontal de 2,5 mm de profundidad se corta a continuación en la muestra con una cuchilla instalada en una máquina de entallado (diseño N.BROWN) la velocidad de entallado es de 0,2 mm/min. En los dos lados restantes, se cortan surcos laterales de 0,8. Después de realizar las entallas, la muestra se acondiciona a 23 ± 1°C y el 50% de humedad relativa durante, como mínimo, 48 horas. Las muestras se montan a continuación en la cámara de prueba en la que se mantiene la solución activa. La solución activa es una solución acuosa al 10% de IGEPAL CO-730 (sustancia química éter nonilfenílico de polietilenglicol).

20 Las muestras se cargan con un peso muerto. En el momento de la rotura, un temporizador automático se detiene.

- 25
- A: longitud total de 125 a 130 mm
 - B: Anchura en los extremos 21 ± 0,5 mm
 - C: Distancia al centro entre soportes 90 mm
 - D: Longitud paralela 30 ± 0,5 mm
 - 30 E: Anchura de la parte paralela estrecha 9 ± 0,5 mm
 - F: Diámetro de Hale 10 mm
 - G: Entalla principal 2,5 ± 0,02 mm
 - H: Surcos laterales 0,8 mm
 - I: Grosor de la placa 6 ± 0,2 mm

35 **Ejemplos**

Ejemplo 1

40 Como catalizador a, se utilizó un catalizador de Ziegler-Natta (ZN) a base de sílice normal. Opcionalmente, puede utilizarse un catalizador ZN a base de MgCl₂. El catalizador se preparó según el ejemplo 3 del documento EP 688794.

45 Condiciones de polimerización:

Prepolimerizador		
Temp.	°C	70
Alimentación de catalizador	g/hora	4
H ₂ /C ₃	g/kg	0,1
C ₄ /C ₂	g/kg	40
Reactor de bucle		
Temp.	°C	85
H ₂ /C ₂	mol/kmol	315
C ₄ /C ₂	mol/kmol	720
MFR ₂	g/10 min	345
Densidad	kg/m ³	948

ES 2 574 635 T3

Reactor de fase gaseosa		
Temp.	°C	75
H2/C2	mol/kmol	29
C4/C2	mol /kmol	685
Separación	Prepoli/bucle/GPR	1/45/54

Ejemplo comparativo 1

- 5 La composición que se utiliza en el ejemplo comparativo 1 es una mezcla mecánica del 85% en peso de un polietileno de baja densidad lineal y el 15% en peso de polietileno de baja densidad.

Granulación

- 10 La granulación se llevó a cabo con una extrusora JSW utilizando una velocidad de alimentación de 21-25 t/hora y 280 rpm, dando como resultado SEI = 175 kWh/t y temperatura de fusión de 235°C. Aditivos: AO502 3000 ppm, AS100 1000 ppm y mezcla maestra negra al 6,6% en peso

Propiedades	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1
MFR _{2,16} [g/10 min]	0,70	0,97
FRR _{21/2,16}		76
Densidad [kg/dm ³]	0,933	0,937
Resistencia a la tracción [MPa]	25,9	34,8
Alargamiento a rotura [%]	958,3	886,8
Módulo de flexión [MPa]	276	395
Pérdida de peso por abrasión [mg/1000cycles]	17,5	16,8
Doblado en frío	satisfactorio	satisfactorio
Deformación por calor [%]	73,7	15,2
Contracción después de 24 horas	0,40%	0,18%
Desarrollo de fisuras lentas, CTL, 4 MPa, entallado según la norma ASTM F 1473	8 h	> 1000 h

REIVINDICACIONES

1. Tubería que comprende una capa hecha a base de una composición de polietileno que comprende una resina de base de polietileno, que comprende

5

- a. un copolímero de etileno (A) y
- b. un copolímero de etileno (B),

en la que el copolímero de etileno (A) tiene un peso molecular promedio en peso menor que el copolímero de etileno (B), y el copolímero de etileno (A) tiene una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm³, y el copolímero de etileno (B) tiene una densidad de 0,880 a 0,930 g/cm³, y la resina de base de polietileno tiene un índice de fluidez MFR₂ (2,16 kg/190°C) de 0,1 a 3,5 g/10 min y una densidad de 0,915 g/cm³ a 0,940 g/cm³, y en la que el copolímero de etileno (A) tiene un contenido de comonómeros entre el 1 y el 10% molar y el copolímero de etileno (B) tiene un contenido de comonómeros entre el 5 y 20% molar.

10

15

2. Tubería, según la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno (A) se produce en una polimerización soportada por catálisis.

20

3. Tubería, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno tiene una resistencia a la propagación de fisuras lentas, como mínimo, de 80 horas a 4 MPa, según la norma ISO 6252-1992 (E).

25

4. Tubería, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno tiene una pérdida de peso por abrasión de menos de 17,5 mg/1000 ciclos, según la norma ASTM D 4060.

5. Tubería, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno tiene una resistencia a la tracción, como mínimo, de 30 MPa, según la norma ISO 527.

30

6. Tubería, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha capa es la capa más externa de la tubería.

7. Utilización de una composición de polietileno que comprende una resina de base de polietileno que comprende

35

- a. un copolímero de etileno (A) y
- b. un copolímero de etileno (B),

en la que el copolímero de etileno (A) tiene un peso molecular promedio en peso menor que el copolímero de etileno (B), y el copolímero de etileno (A) tiene una densidad de 0,935 a 0,965 g/cm³, y el copolímero de etileno (B) tiene una densidad de 0,880 a 0,930 g/cm³, y en la que el copolímero de etileno (A) tiene un contenido de comonómeros entre el 1 y el 10% molar y el copolímero de etileno (B) tiene un contenido de comonómeros entre el 5 y el 20% molar y la resina de base de polietileno tiene un índice de fluidez MFR₂ (2,16 kg/190°C) de 0,1 a 3,5 g/10 min y una densidad de 0,915 g/cm³ a 0,940 g/cm³ para la fabricación de una capa de una tubería.

40

45

8. Utilización de una composición de polietileno, según la reivindicación 9, en la que dicha capa es la capa más externa de la tubería.

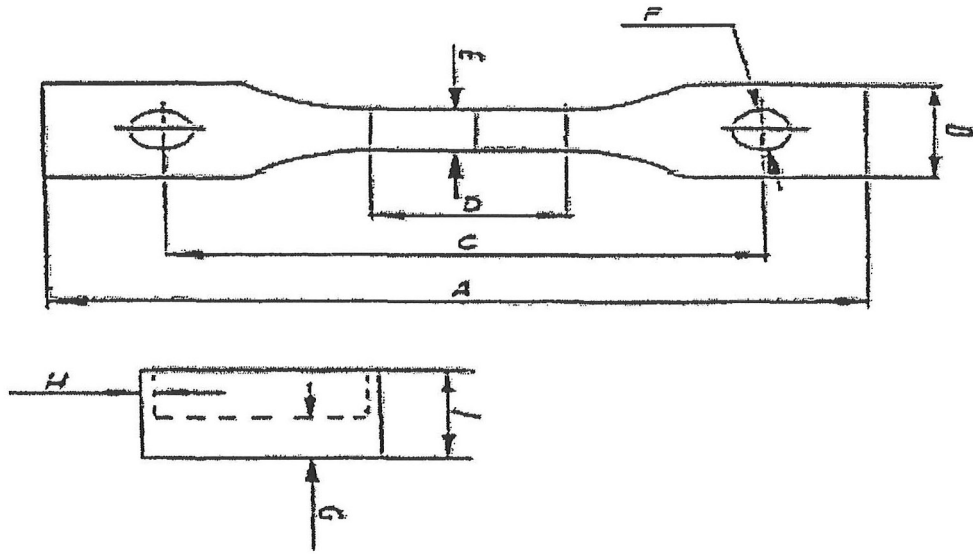


Figura 1