

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 934**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

F16L 1/06 (2006.01)

F16L 37/54 (2006.01)

A01G 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2012** **E 12007622 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2730612**

54 Título: **Composición polimérica que comprende una mezcla de un polietileno multimodal y un polímero de etileno adicional adecuado para la fabricación de un tubo de riego por goteo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2017

73 Titular/es:

**ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED
(BOROUGE) (50.0%)
Sheikh Khalifa Energy Complex P.O. Box 6925
Corniche Road
Abu Dhabi, AE y
BOREALIS AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MOTHA, KSHAMA;
NILSSON, ANETTE;
NIKHADE, PRASHANT;
DASGUPTA, CHANCHAL y
ASTING, JOHAN**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 604 934 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

Composición polimérica que comprende una mezcla de un polietileno multimodal y un polímero de etileno adicional adecuado para la fabricación de un tubo de riego por goteo

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica adecuada para la fabricación de un tubo de riego por goteo que comprende una resina base, que comprende una mezcla de un polímero de etileno multimodal, un polímero de etileno adicional que es distinto de dicho polímero de etileno multimodal y negro de carbón, a gránulos de dicha composición polimérica, a un tubo de riego por goteo que comprende dicha composición polimérica, al procedimiento para la fabricación de dicho tubo y a la utilización de dicha composición polimérica para la fabricación de dicho tubo.

15 En la agricultura (cultivos que incluyen la fabricación de fruta) y otras áreas verdes sembradas, tales como jardines privados y públicos y campos de golf, uno de los principales tipos de sistemas de riego es el riego por goteo. Los tubos para el sistema de riego por goteo presentan perforaciones dispuestas en intervalos a lo largo de la pared de los tubos y, habitualmente, también llamados "emisores", conocidos también, por ejemplo, como inserciones, goteros o accesorios (de goteo), que se insertan en la pared de la tubería en la ubicación de la perforación y, habitualmente, se diseñan para cargar el agua a una velocidad predeterminada desde dicha perforación.

20 Los tubos de riego por goteo son, habitualmente, de paredes delgadas con un diámetro habitual de menos de 35 mm. La sección transversal puede ser redonda o aplanada hasta una forma de elipse.

Las perforaciones y los emisores se introducen habitualmente en la pared del tubo utilizando cualquiera de los dos procedimientos conocidos como procedimiento "in-line" u "on-line".

25 En el procedimiento "on-line", el fabricante de tubos suministra el tubo de riego sin perforaciones y emisores al usuario final, por ejemplo, el agricultor. El usuario final realiza las perforaciones e inserta los emisores en la pared del tubo perforado antes de su uso final. De esta manera, los emisores se insertan en las perforaciones desde el exterior del tubo.

30 En el procedimiento "in-line", las perforaciones y los emisores son proporcionados por el fabricante de tubos durante el procedimiento de fabricación de los tubos. La diferencia está en el orden y el procedimiento para la introducción de dichas perforaciones y emisores en el tubo. Por consiguiente, en primer lugar, los emisores se insertan en la pared interna del tubo, en intervalos a lo largo de la longitud del tubo, en el momento de la formación del tubo. A continuación, aguas más abajo del procedimiento, se perfora el tubo obtenido con emisores.

Los tubos de riego "on-line" son, habitualmente, para el riego de cultivos en espacios amplios y los tubos de riego "in-line" para el riego de cultivos en espacios más próximos (la distancia entre las plantas es más corta que en el espacio amplio).

40 El procedimiento "in-line" es con respecto al material y la fabricación más exigente que el procedimiento "on-line". Por consiguiente, en el procedimiento "in-line", los emisores se colocan en el interior del tubo en el momento de formación, habitualmente en el momento de extrusión, de la forma del tubo. De este modo, los emisores insertados se adhieren a la pared interna caliente (y todavía "blanda") del tubo recién formado. La adherencia del emisor en la pared interna debe ser suficiente para mantener el emisor en una posición fija durante la etapa de perforación y en el uso final.

50 Debido a las diferentes técnicas de inserción, los emisores para el procedimiento "in-line" son diferentes de los del procedimiento "on-line", y tienen, habitualmente, una forma cilíndrica o rectangular plana. Además, una superficie del emisor para el procedimiento "in-line", cuya superficie se prevé que entre en contacto con la pared interna del tubo, está dispuesta con una disposición o disposiciones para la descarga de agua que comprende un patrón de vía de agua que acaba en un punto previsto de descarga de agua. El tubo se perfora en dicho punto previsto de descarga de agua del emisor. De este modo, es importante que el emisor esté suficientemente adherido a la pared interna del tubo para permitir una perforación precisa en los puntos previstos de descarga de agua a lo largo de la longitud del tubo. Por otra parte, la adherencia no debe ser demasiado fuerte contra la pared interna para permitir que el agua fluya en el interior de la vía del agua y que el agua se descargue desde el punto de descarga previsto. La inserción correcta del emisor (es decir, la superficie con una disposición o disposiciones para la descarga de agua entra en contacto con la pared interna) y una adherencia suficiente juegan un papel muy importante para permitir la perforación de la pared del tubo, de manera precisa en los puntos previstos de descarga de agua de los emisores y, finalmente, la acción de descarga de agua deseada en el lugar de uso final. Los tubos de riego fabricados mediante procedimientos "in-line" pueden dar lugar a un rendimiento más controlado del sistema de tubos de riego en comparación con los tubos de riego fabricados mediante el procedimiento "on-line". Sin embargo, los materiales poliméricos para tubos ofrecidos actualmente por los proveedores de polímero presentan a menudo el inconveniente de que no cumplen plenamente los requisitos exigidos indicados anteriormente.

65

Naturalmente, la fabricación de tubos de riego debe ser industrialmente viable, lo cual puede ser difícil, en especial en el caso de la fabricación "in-line".

5 Adicionalmente, los tubos de riego a menudo se pliegan y se almacenan en forma plegada antes y/o después del uso. Además, puede producirse un plegado intencionado o no intencionado en el lugar de uso final. El plegado provoca el llamado problema del retorcimiento, es decir, el ángulo de apertura en el pliegue debe ser lo suficientemente abierto para permitir que el agua pase a través de la parte plegada del tubo para proporcionar un flujo continuo de agua.

10 El documento WO 2005/095509 da a conocer una composición polimérica que comprende una composición polimérica de etileno multimodal para utilizar en tubos de riego por goteo. Se demuestra que los tubos tienen buenas propiedades mecánicas, pero el documento, no menciona, entre otras cosas, el comportamiento de descarga del agua.

15 Todavía existe la necesidad de una composición polimérica mejorada para la fabricación de tubos de riego por goteo con un buen rendimiento de descarga del flujo de agua junto con un buen comportamiento de procesamiento para proporcionar tubos de riego por goteo, y, en particular, para la fabricación de tubos de riego por goteo en un procedimiento "in-line" con cualidades de perforación y descarga de agua ventajosas y, al mismo tiempo, que se puedan fabricar a velocidades de producción industrialmente viables.

20 Las figuras 1 y 2 ilustran los emisores para el procedimiento "on-line" y, respectivamente, para el procedimiento "in-line" adecuados para la presente invención.

25 La presente invención se refiere, por tanto, a una composición polimérica que comprende (A) una resina de base polimérica que comprende (A-1) un polímero de etileno multimodal que tiene una densidad de 930 kg/m³ o menos, determinada según la norma ISO 1183-1:2004 y (A-2) un polímero de etileno adicional que es distinto que el polímero de etileno multimodal (A-1) y es, como mínimo, en la que el polímero de etileno (A2) es, como mínimo, (A-2-b) un polímero de etileno producido en un procedimiento de polimerización a alta presión en presencia de un iniciador de radicales, que es un polímero de etileno de baja densidad (LDPE), en la que la cantidad del polímero de etileno multimodal (A-1) es del 65% en peso al 96% en peso y la cantidad del polímero de etileno (A-2) es del 4% en peso al 35% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de base polimérica (A); y (B) negro de carbón en una cantidad del 1 al 10% en peso, basándose en la cantidad total de la composición polimérica; en la que la composición polimérica tiene un MFR5 de 1,5 g/10 min a 10 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190°C y una carga de 5 kg.

35 La composición polimérica de la presente invención es muy adecuada para los tubos de riego por goteo, de manera preferente, para los tubos de riego por goteo fabricados mediante el procedimiento "in-line" descrito anterior y posteriormente.

40 La composición polimérica de la presente invención se denomina también en el presente documento, de forma abreviada, como composición polimérica. De manera similar, la resina de base polimérica (A), el polímero de etileno multimodal (A-1), el polímero de etileno (A-2) que es distinto del polímero de etileno multimodal (A-1), el polímero de etileno (A-2-a) producido en presencia de un catalizador de coordinación o el polímero de etileno (A-2-b) producido en un procedimiento de polimerización a alta presión en presencia de un iniciador de radicales y, respectivamente, negro de carbón (B) de la composición polimérica de la presente invención también se denominan como resina de base polimérica (A), polímero de etileno multimodal (A-1), polímero de etileno (A-2), polímero de etileno (A-2-a), polímero de etileno (A-2-b) y, respectivamente, negro de carbón. El tubo de riego por goteo de la presente invención se denomina también, de forma abreviada, como tubo de riego.

50 Habitualmente, es difícil conseguir un buen rendimiento de la descarga de flujo con una buena capacidad de procesamiento y velocidad de salida. La composición polimérica de la presente invención con el MFR reivindicado y con la combinación de un negro de carbón con la mezcla del componente de polímero de etileno multimodal (A-1) y el polímero de etileno (A-2) es sorprendentemente un material polimérico adecuado para un tubo de riego y, en particular, para un tubo de riego que se fabrica según dicho procedimiento "in-line". De forma inesperada, la composición polimérica tiene un excelente comportamiento de procesamiento para la fabricación de un tubo de riego. Además, el tubo de riego obtenido tiene un rendimiento de descarga de agua por goteo muy deseable.

60 Por consiguiente, la mezcla del polímero de etileno multimodal (A-1) y el polímero de etileno (A-2) junto con el MFR final reivindicado presenta un hinchamiento del extrudido elevado (lo que implica una mayor resistencia de la masa fundida) que contribuye a un mejor rendimiento de la descarga de flujo de agua, entre otras cosas, con respecto a la adherencia ventajosa del emisor a la pared interna del tubo que permite una realización precisa de perforaciones con una buena calidad de perforación, así como el control deseado de la velocidad de descarga de flujo de agua en el lugar de uso final del tubo de riego obtenido. Además, la composición polimérica permite fabricar el tubo de riego a mayores velocidades de producción, ya que, con la mezcla de polímero de etileno multimodal (A-1)/polímero de etileno (A-2) reivindicada, se puede aumentar la velocidad de extrusión y, de manera preferente, también se puede

aumentar la velocidad de perforación para formar las perforaciones en comparación con la técnica anterior. Además, el tubo de riego por goteo obtenido presenta, de manera preferente, menos problemas de formación de dobleces.

5 En cuanto a las definiciones, la expresión "polímero de etileno adicional que es distinto del polímero de etileno multimodal (A-1)" significa que los polietilenos multimodales (A-1) y (A-2) son diferentes con respecto a, como mínimo, una propiedad de polímero, por ejemplo, una cualquiera o más de la densidad, MFR, contenido de comonomero o una propiedad debido a los diferentes procedimientos de polimerización, es decir, polimerización iniciada por radicales o catalizador de coordinación.

10 La expresión "polímero de etileno producido en presencia de un catalizador de coordinación" significa que el polímero de etileno se polimeriza en un procedimiento en solución, suspensión, incluyendo tipo bucle o en fase gaseosa o cualquier combinación de los mismos utilizando un "catalizador de coordinación" (también conocido como procedimiento a "baja presión" para diferenciarse de "procedimiento a alta presión"). La expresión "catalizador de coordinación" significa un sistema de catalizadores bien conocido que comprende, de manera preferente, un
15 componente de catalizador de cromo catalíticamente activo, un componente de catalizador de Ziegler-Natta o un componente de catalizador de sitio único, incluyendo metaloceno y no metaloceno, o cualquier combinación de los mismos, así como un cocatalizador, como los componentes activos. El catalizador de coordinación preferente es el sistema de catalizadores de Ziegler-Natta, tal como se describe adicionalmente más adelante a continuación.

20 La expresión "polímero de etileno producido en un procedimiento de polimerización a alta presión" significa que el polímero de etileno se polimeriza en un reactor tubular o autoclave en un procedimiento a alta presión en presencia de un iniciador o iniciadores de radicales. El "iniciador de radicales" es, de manera preferente, un peróxido o mezcla de peróxidos.

25 El "polietileno" o "polímero de etileno" puede ser un homopolímero o copolímero de etileno, como mínimo, con un comonomero o comonomeros.

30 Un "homopolímero de etileno" consiste esencialmente en unidades de monómero de etileno. Dicho homopolímero está vacío de cualquier comonomero que se añada a propósito para copolimerizar con el etileno. Cualquier traza de comonomero que pueda estar presente en un reactor de polimerización a escala industrial se excluye del significado de comonomero.

35 Dicho "como mínimo, un comonomero" del "copolímero de etileno" es, de manera preferente, como mínimo, un comonomero de alfa-olefina seleccionado entre un comonomero de alfa-olefina que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, de manera preferente, de 4 a 8 átomos de carbono. Las especies de comonomero de alfa-olefina adecuadas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. De este modo, el 1-buteno o el 1-hexeno son mayoritariamente preferentes. Naturalmente, la cantidad de comonomero depende, por ejemplo, de la densidad final deseada del polímero.

40 "Multimodal" significa en el presente documento un polímero de etileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno, que se han producido en condiciones de polimerización diferentes, incluyendo diferencias en cualquiera de las condiciones del procedimiento y/o el sistema de catalizadores, que dan lugar a diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y/o diferentes contenidos de comonomero para las fracciones. El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero de la composición e incluye una composición "bimodal" que
45 consiste en dos fracciones.

50 Por ejemplo, la multimodalidad con respecto al peso molecular promedio en peso significa que la forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de dicho polímero de etileno multimodal (A-1) mostrará dos o más máximos o, como mínimo, será claramente amplia en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

55 El polímero de etileno multimodal (A-1), según la presente invención, comprende, de manera preferente, un componente de bajo peso molecular (LMW) y un componente de alto peso molecular (HMW), en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) del componente de HMW es más elevado que el Mw del componente de LMW. Por consiguiente, la expresión "multimodal" significa en el presente documento multimodal con respecto a la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn, MWD).

60 La resina base (A) de la composición de polietileno comprende el polímero de etileno multimodal (A-1), tal como se ha definido anteriormente, a continuación o en las reivindicaciones.

65 El componente de LMW está presente, de manera preferente, en el polímero de etileno multimodal (A-1) en una cantidad del 35% en peso al 50% en peso, de manera más preferente, del 38% en peso al 50% en peso, de manera aún más preferente, del 38% en peso al 48% en peso, más, de la manera más preferente, del 38% en peso al 46% en peso.

De manera preferente, el componente de HMW está presente en el polímero de etileno multimodal (A-1) en una cantidad del 50% en peso al 65% en peso, de manera más preferente, del 50% en peso al 62% en peso, de manera aún más preferente, del 52% en peso al 62% en peso, de la manera más preferente, del 54% en peso al 62% en peso.

5 De manera preferente, la proporción en peso del componente de LMW con respecto al componente de HMW es de (35-50):(65-50), de manera más preferente, (38-50):(62-50), de manera aún más preferente, (38-48):(62-52), de la manera más preferente, (38-46):(62-54).

10 Además, el polímero de etileno multimodal (A-1) puede comprender componentes poliméricos adicionales que son diferentes de dichos componentes de LMW y HMW con respecto al Mw promedio en peso o el contenido de comonómero, o ambos.

15 Sin embargo, es preferente que el polímero de etileno multimodal (A-1) consista en dicho componente de HMW, dicho componente de LMW y, de manera opcional, una fracción de prepolímero. La fracción de prepolímero opcional está en una cantidad de hasta el 20% en peso, de manera más preferente, de hasta el 10% en peso y, de la manera más preferente, de hasta el 5% en peso de la cantidad total del polímero de etileno multimodal (A-1). El polímero de etileno multimodal (A-1) consiste, de la manera más preferente, en dicho componente de HMW, dicho componente de LMW y una fracción de prepolímero. La cantidad de la fracción de prepolímero se calcula con respecto a la

20 cantidad en peso del componente de LMW, que, a su vez, se basa en la cantidad total de la composición de polímero de etileno multimodal (A-1).

El polímero de etileno multimodal (A-1) tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₅ de 6,0 g/10 min o menos, de manera más preferente, de 5,0 g/10 min o menos, de la manera más preferente, de 4,0 g/10 min o menos.

25

De manera preferente, el polímero de etileno multimodal (A-1) tiene un índice de fluidez MFR₅ de 0,8 g/10 min o más, de manera más preferente, de 1,0 g/10 min o más.

30 El polímero de etileno multimodal (A-1) tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₂ de 1,5 g/10 min o menos, de manera más preferente, de 1,0 g/10 min o menos.

De manera preferente, el polímero de etileno multimodal (A-1) tiene un índice de fluidez MFR₂ de 0,2 g/10 min o más, de manera más preferente, de 0,3 g/10 min o más.

35

El polímero de etileno multimodal (A-1) es, de manera preferente, un copolímero multimodal de etileno, como mínimo, con una alfa-olefina, que es, de manera más preferente, un copolímero de etileno lineal de baja densidad (LLDPE). El término LLDPE tiene un significado bien conocido.

40 Dicho, como mínimo, un comonómero de alfa-olefina del copolímero multimodal de etileno (A-1), de manera preferente, de LLDPE, tal como se ha definido anteriormente, posteriormente o en las reivindicaciones, se selecciona entre un comonómero de alfa-olefina que comprende de 3 a 12 de átomos de carbono, de manera preferente, de 4 a 8 átomos de carbono. Las especies de comonómero de alfa-olefina adecuadas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. De este modo, el 1-buteno o el 1-hexeno son mayoritariamente preferentes.

45

El copolímero de etileno, de manera preferente, LLDPE, como el polímero de etileno multimodal (A-1) tiene, de manera preferente, un contenido de comonómero de más del 0,3% en moles, de manera más preferente, de más del 3% en moles.

50 Además, el copolímero de etileno, de manera preferente, LLDPE, como el polímero de etileno multimodal (A-1) tiene, de manera preferente, un contenido de comonómero por debajo del 15% en moles, de manera más preferente, por debajo del 10% en moles.

El componente de LMW del copolímero de etileno, de manera preferente, LLDPE, como el polímero de etileno multimodal (A-1), puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con, como mínimo, un comonómero de alfa-olefina, tal como se ha definido anteriormente para el polímero de etileno multimodal (A-1).

55

El componente de HMW del copolímero de etileno, de manera preferente, de LLDPE, como el polímero de etileno multimodal (A-1), puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con, como mínimo, un comonómero de alfa-olefina, tal como se ha definido anteriormente para el polímero de etileno multimodal (A-1).

60

En una realización preferente, el polímero de etileno multimodal (A-1) es un copolímero multimodal de etileno, de manera preferente, LLDPE, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones, en el que, como mínimo, el componente de HMW es un copolímero de etileno, de manera más preferente, en el que dichos componentes de HMW y LMW son copolímeros de etileno, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones. Además, si, y de manera preferente, el componente de LMW es un copolímero de etileno, entonces el componente de HMW

65

del polímero de etileno multimodal (A-1) tiene un contenido de comonomero más elevado que el componente de LMW.

5 El polímero de etileno multimodal (A-1), que es, de manera preferente, un LLDPE, de manera preferente, tiene una densidad de 925 kg/m^3 o menos y, de la manera más preferente, de 924 kg/m^3 o menos. El límite inferior de la densidad del polímero de etileno multimodal (A-1), que es, de manera preferente, un LLDPE, es, habitualmente, de 900 kg/m^3 . De manera preferente, la densidad del polímero de etileno multimodal (A-1), que es, de manera preferente, un LLDPE, es de 917 kg/m^3 o superior, de manera más preferente, de 918 kg/m^3 o superior.

10 El polímero de etileno multimodal (A-1) se puede obtener, de manera preferente, mediante la polimerización con un catalizador de Ziegler-Natta, de manera preferente, un catalizador de Ziegler-Natta, tal como se describe adicionalmente a continuación.

15 Además del polímero de etileno multimodal (A-1), la resina de base polimérica (A) de la composición polimérica, según la presente invención, comprende, además, un polímero de etileno (A-2), tal como se ha definido anteriormente, a continuación o en las reivindicaciones.

20 Como primera alternativa de la presente invención, el polímero de etileno (A-2) es uno o más, de manera preferente, uno, de un polímero o polímeros de etileno (A-2-a), que se producen, de manera preferente, en presencia de un sistema de catalizadores de Ziegler-Natta como catalizador de coordinación, que se describe adicionalmente a continuación en el contexto para el polímero de etileno multimodal (A-1). El polímero de etileno (A-2-a) se selecciona, de manera preferente, entre el grupo bien conocido de copolímero lineal de etileno de baja densidad (LLDPE), un copolímero de etileno de densidad media (MDPE) y un homopolímero o copolímero de etileno de alta densidad (HDPE) o a partir de una mezcla de los mismos. La modalidad con respecto a la MWD del polímero de etileno (A-2-a) puede variar.

25 El LLDPE como polímero de etileno (A-2-a) tiene habitualmente una densidad entre 918 y 930 kg/m^3 , MDPE como polímero de etileno (A-2-a) tiene habitualmente una densidad de más de 930 y menos de 950 kg/m^3 , HDPE como polímero de etileno (A-2-a) tiene habitualmente una densidad de 950 a 980 kg/m^3 .

30 El MFR_2 del polímero de etileno (A-2-a) no está limitado y puede variar dependiendo del tipo y la cantidad del mismo. El polímero de etileno (A-2) tiene, de manera preferente, un MFR_2 de $0,1 \text{ g/10 min}$ a $30,0 \text{ g/10 min}$, de manera más preferente, de $0,1 \text{ g/10 min}$ a $25,0 \text{ g/10 min}$, de manera aún más preferente, de $0,1 \text{ g/10 min}$ a $20,0 \text{ g/10 min}$ y, de la manera más preferente, de $0,15 \text{ g/10 min}$ a $17,0 \text{ g/10 min}$.

35 Es preferente que el polímero de etileno (A-2-a) de dicha primera alternativa de (A-2) sea un HDPE que presente una densidad de 950 kg/m^3 o superior, de manera preferente, de 960 kg/m^3 a 980 kg/m . De manera más preferente, el HDPE es unimodal con respecto a la MWD.

40 Como segunda alternativa de la presente invención, el polímero de etileno (A-2) es uno o más, de manera preferente, uno, de un polímero de etileno (A-2-b) que se produce en un procedimiento de polimerización a alta presión en presencia de un iniciador de radicales, que es, de manera preferente, peróxido o una mezcla de dos o más peróxidos.

45 El polímero de etileno (A-2-b) es, de manera preferente, un polímero de etileno de baja densidad conocido (LDPE) que tiene una densidad de 919 kg/m^3 a 935 kg/m^3 , de manera preferente, de 920 kg/m^3 a 927 kg/m^3 .

50 El MFR_2 del polímero de etileno (A-2-b) no está limitado y puede variar dependiendo del tipo y la cantidad del mismo. El polímero de etileno (A-2) tiene, de manera preferente, un MFR_2 de $0,1 \text{ g/10 min}$ a $30,0 \text{ g/10 min}$, de manera más preferente, de $0,1 \text{ g/10 min}$ a $15,0 \text{ g/10 min}$, de manera aún más preferente, de $0,1 \text{ g/10 min}$ a $10,0 \text{ g/10 min}$ y, de la manera más preferente, de $0,15 \text{ g/10 min}$ a $5,0 \text{ g/10 min}$.

55 Como tercera alternativa de la presente invención, el polímero de etileno (A-2) es una mezcla de polímero de etileno (A-2-a) y polímero de etileno (A-2-b). En esta alternativa, la proporción en peso de los polímeros de etileno (A-2-a) con respecto a (A-2-b) es, de manera preferente, de $97:3$ a $3:97$, de manera preferente, de $90:10$ a $10:90$, de manera más preferente, de $75:25$ a $25:75$ y, de la manera más preferente, de $64:40$ a $40:60$. De manera preferente, el polímero de etileno (A-2) de la composición polimérica comprende, como mínimo, el polímero de etileno (A-2-b) según dicha segunda alternativa de (A-2), tal como se ha definido anteriormente.

60 Lo más preferente es que el polímero de etileno (A-2) de la composición polimérica sea según dicha tercera alternativa de (A-2) y comprenda, de manera preferente, consista en la mezcla de polímero de etileno (A-2-a) y polímero de etileno (a-2-b), tal como se han definido anteriormente, a continuación o en las reivindicaciones. En esta tercera alternativa preferente, el polímero de etileno (A-2-a) es, de la manera más preferente, HDPE, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones y el polímero de etileno (A-2-b) es LDPE, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones. En esta tercera alternativa preferente, el HDPE como polímero de etileno (A-2-a) tiene, de manera preferente, un MFR_2 de $0,1 \text{ g/10 min}$ a $30,0 \text{ g/10 min}$, de manera más preferente, de $0,1$

g/10 min a 25,0 g/10 min, de manera aún más preferente, de 0,1 g/10 min a 20,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,15 g/10 min a 14,0 g/10 min, y dicho LDPE como polímero de etileno (A-2-b) tiene un MFR₂ de 0,1 g/10 min a 30,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,1 g/10 min a 15,0 g/10 min, de manera aún más preferente, de 0,1 g/10 min a 10,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,15 g/10 min a 5,0 g/10 min. En esta realización preferente, el polímero de etileno (A-2-a) es, de manera más preferente, un HDPE que es unimodal con respecto a la MWD (HDPE unimodal). La tercera alternativa preferente contribuye al equilibrio ventajoso de propiedades entre una proporción elevada del hinchamiento del extrudido y la rigidez de la composición polimérica final, es decir, a un excelente comportamiento de descarga de agua y un excelente rendimiento de perforación con respecto a la velocidad de perforación y la calidad de la perforación formada.

Como negro de carbón (B), el negro de carbón puede ser de cualquier tipo factible para su utilización en tubos de riego. El negro de carbón tiene, de manera preferente, un tamaño promedio de partícula de 0,01 a 0,25 micras y un máximo de materias volátiles del 9% en peso. El tipo de negro de carbón puede ser, por ejemplo, negro de carbón de horno, el cual tiene un significado muy conocido. Los negros de carbón adecuados están disponibles comercialmente de varios proveedores, incluyendo Cabot y Colombian, y, por consiguiente, se pueden seleccionar por una persona experta en la materia.

El negro de carbón se puede añadir a la composición polimérica 1) tal cual (puro), 2) en forma de una mezcla madre, que comprende dicho negro de carbón junto con un polímero portador que es distinto del polímero de etileno multimodal (A-1) y el polímero de etileno (A-2), o, de manera preferente, 3) el negro de carbón puede mezclarse previamente junto con parte o la cantidad total de polímero de etileno multimodal (A-1) y/o con parte o la cantidad total de polímero de etileno (A-2). En la tercera alternativa preferente del polímero de etileno (A-2), dicho negro de carbón se puede añadir a parte o a la cantidad total de polímero de etileno (A-2-a) y/o a parte o a la cantidad total de polímero de etileno (A-2-b). La mezcla previa se puede realizar en un mezclador convencional comercial o una extrusora utilizando condiciones de mezcla convencionales, tal como son conocidas en la técnica.

Cuando la mezcla previa contiene sólo parte del polímero de etileno multimodal (A-1) o del polímero de etileno (A-2), entonces la cantidad de negro de carbón es del 20 al 50% en peso, de manera preferente, del 30 al 50% en peso, basándose en la cantidad de la mezcla previa.

Además, dicha mezcla previa de negro de carbón y polímero de etileno multimodal (A-1) o polímero de etileno (A-2), de manera preferente, se extrude en forma de gránulo.

De la manera más preferente, el negro de carbón se añade como una mezcla previa con parte del polímero de etileno (A-2), de manera preferente, como mínimo, con parte de polímero de etileno (A-2-b). De manera preferente, dicha mezcla previa se extrude en forma de gránulos.

La resina de base polimérica (A) de la composición de polietileno comprende, de manera preferente, consiste en el polímero de etileno multimodal (A-1) y el polímero de etileno (A-2). De manera más preferente, la composición polimérica comprende, de manera preferente, consiste en la resina de base polimérica (A), negro de carbón y aditivos opcionales.

Las cantidades de los componentes, de manera preferente, de la resina de base polimérica (A), negro de carbón y aditivos opcionales, constituyen la cantidad total de la composición polimérica del 100% en peso.

La cantidad de la resina de base polimérica (A) es, de manera preferente, como mínimo, del 80% en peso, de manera preferente, del 80 al 99% en peso, de manera preferente, del 85 al 99% en peso, de manera más preferente, del 90 al 98,5% en peso, del 91 al 98,2% en peso, basándose en la cantidad total de la composición polimérica (100% en peso).

De manera más preferente, la cantidad del polímero de etileno (A-1) es del 70 al 96% en peso, de manera preferente, del 75 al 95% en peso, de manera más preferente, del 80 al 95% en peso, basándose en la cantidad total de resina de base polimérica (A).

De manera aún más preferente, la cantidad del polímero de etileno (A-2) es del 4% en peso al 30% en peso, de manera preferente, del 5% en peso al 25% en peso, de manera más preferente, del 5% en peso al 20% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de base polimérica (A). De la manera más preferente, el polímero de etileno (A-2) comprende, de manera preferente, consiste en el polímero de etileno (A-2-a) y el polímero de etileno (A-2-b), según dicha tercera alternativa de (A-2), tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones, por lo que la proporción del polímero de etileno (A-2-a) con respecto al polímero de etileno (A-2-b) puede variar y es, de manera preferente, de 97:3 a 3:97, de manera preferente, de 90:10 a 10:90, de manera más preferente, de 75:25 a 25:75 y , de la manera más preferente, de 64:40 a 40:60.

De manera más preferente, la proporción en peso del polímero de etileno (A-1) con respecto al polímero de etileno (A-2) es de (70-96):(30-4), de manera preferente, (75-95):(25-5), de la manera más preferente, (80-95):(20-5).

La cantidad del negro de carbón es, de manera preferente, del 1 al 10% en peso, de manera preferente, del 1,5 al 9,0% en peso, de manera más preferente, del 1,8 al 8,0% en peso, basándose en la cantidad total de la composición polimérica (100% en peso).

5 Además de la resina base y el negro de carbón, pueden estar presentes en la composición polimérica aditivos habituales para la utilización con poliolefinas, tales como estabilizantes (por ejemplo, agentes antioxidantes), atrapantes de ácido y/o agentes contra la luz UV, agentes antiestáticos y agentes de utilización (tales como agentes auxiliares de procesamiento). De manera preferente, la cantidad total de estos aditivos es del 5% en peso o inferior, de manera más preferente, del 2% en peso o inferior, de manera más preferente, del 1% en peso o inferior,
10 basándose en la cantidad total de la composición polimérica (100% en peso).

De manera preferente, la resina de base polimérica (A) consiste en el polímero de etileno multimodal (A-1) y el polímero de etileno (A-2). De manera más preferente, la composición polimérica comprende, de manera preferente, consiste en la resina de base polimérica (A) como el único componente o componentes poliméricos presentes en la
15 composición polimérica. En este sentido, cabe indicar que cualquier polímero portador que no sea el polímero de etileno (A-2-a) o (A-2-b) de una mezcla madre de negro de carbón, según la opción 2), tal como se ha mencionado anteriormente, no se calcula con respecto a la resina base (A), sino que se cuenta por separado con respecto a la cantidad total de la composición polimérica (100% en peso) y cualquier polímero o polímeros portadores para los aditivos opcionales, tal como se ha mencionado anteriormente, se calculan con respecto a la cantidad total del
20 aditivo o aditivos presentes en la composición polimérica.

La composición polimérica tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR_5 de 8,0 g/10 min o menos, de manera más preferente, de 5,0 g/10 min o menos, de manera más preferente, de 4,0 g/10 min o menos.

25 De manera preferente, la composición polimérica tiene un índice de fluidez MFR_5 de 1,6 g/10 min o más, de manera preferente, de 1,7 g/10 min o más, de manera más preferente, de 1,8 g/10 min o más, de la manera más preferente, de 1,9 g/10 min o más.

30 La composición polimérica tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR_2 de 2,5 g/10 min o menos, de manera más preferente, de 1,5 g/10 min o menos, de manera más preferente, de 0,9 g/10 min o menos.

De manera preferente, la composición polimérica tiene una índice de fluidez MFR_2 de 0,1 g/10 min o más, de manera más preferente, de 0,2 g/10 min o más, de la manera más preferente, de 0,3 g/10 min o más.

35 El polímero de etileno multimodal (A-1), tal como se ha definido anteriormente, incluyendo las realizaciones preferentes, propiedades e intervalos de las propiedades de las mismas, puede estar disponible comercialmente o se puede polimerizar en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, de manera preferente, en un procedimiento de polimerización con múltiples etapas. Un procedimiento de polimerización con múltiples etapas se refiere a un procedimiento en el que se produce un polímero que comprende dos o más fracciones mediante la polimerización de
40 cada una de las, como mínimo, dos fracciones de polímero en una etapa de reacción separada, habitualmente con diferentes condiciones de reacción en cada etapa, que comprende un catalizador de polimerización. La polimerización va seguida, de manera preferente, por una etapa de combinación.

45 Es preferente que el componente LMW y el componente HMW del polímero de etileno multimodal (A-1) se polimericen en diferentes etapas del procedimiento con múltiples etapas en cualquier orden. Por lo tanto, es preferente que el componente LMW y el componente HMW se polimericen en las etapas posteriores.

50 Es preferente que el polímero de etileno multimodal (A-1), según la presente invención, se polimerice, como mínimo, en un reactor de fase en suspensión y, como mínimo, un reactor de fase gaseosa.

En una realización preferente, el componente de LMW se polimeriza en un reactor de fase en suspensión, de manera preferente, un reactor de bucle, y el componente de HMW se polimeriza en un reactor de fase gaseosa en cualquier orden.

55 En cualquier orden significa que no hay un orden preferente en el que se disponen las etapas de polimerización posteriores del procedimiento con múltiples etapas. En una realización preferente del procedimiento, según la presente invención, el componente de LMW se polimeriza en la primera etapa de reacción.

60 Por lo tanto, es preferente que el componente de HMW se polimerice en la segunda etapa de reacción en presencia del componente de LMW.

De manera preferente, el procedimiento con múltiples etapas consiste en una etapa de reacción llevada a cabo en un reactor de fase en suspensión seguida de una etapa de reacción llevada a cabo en reactores de fase gaseosa. De manera opcional, la etapa de reacción llevada a cabo en el reactor de fase en suspensión está, de este modo,
65 precedida por una etapa de prepolimerización.

Es preferente que el componente de LMW se polimerice en un reactor de fase en suspensión.

En la polimerización en fase en suspensión las partículas de polímero formadas en la polimerización junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en hidrocarburo líquido. La fase en suspensión se agita para permitir la transferencia de reactivos desde el líquido a las partículas. La polimerización en el reactor de fase en suspensión habitualmente tiene lugar en un diluyente inerte, habitualmente un diluyente de hidrocarburo que se selecciona entre un grupo que comprende hidrocarburos C₃ a C₈, tales como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, hexanos, tales como n-hexano, heptanos, octanos o sus mezclas. De manera preferente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferente es el propano, que contiene posiblemente pequeñas cantidades de metano, etano y/o butano. El diluyente inerte puede ser el mismo o diferente en las diferentes etapas de polimerización.

El contenido de etileno en fase fluida de la suspensión en el reactor de fase en suspensión puede ser del 0,5 al 50% en moles, de manera preferente, del 1 al 20% en moles y, en particular, del 2 al 10% en moles.

La temperatura en la polimerización en fase en suspensión es habitualmente de 50 a 115°C, de manera preferente, de 60 a 110°C y, en particular, de 70 a 100°C. La presión es habitualmente de 1 a 150 bar, de manera preferente, de 1 a 100 bar.

La polimerización en fase en suspensión se puede llevar a cabo en cualquier reactor conocido utilizado para la polimerización en fase en suspensión. Entre dichos reactores se incluyen un reactor continuo de tanque agitado y un reactor de bucle. De manera especialmente preferente, la polimerización se lleva a cabo en un reactor de bucle. En dichos reactores, la suspensión se hace circular con una velocidad elevada a lo largo de un tubo cerrado mediante la utilización de una bomba de circulación. Los reactores de bucle son generalmente conocidos en la técnica y se proporcionan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4.582.816, US-A-3.405.109, US-A-3.324.093, EP-A-479 186 y US-A-5.391.654.

A veces es ventajoso llevar a cabo la polimerización en fase en suspensión por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla de fluido. Dichas operaciones se dan a conocer en el documento US-A-5.391.654. En dicha operación, la temperatura es habitualmente, como mínimo, de 85°C, de manera preferente, como mínimo, de 90°C. Además, la temperatura es habitualmente no superior a 110°C, de manera preferente, no superior a 105°C. La presión en estas condiciones es habitualmente, como mínimo, de 40 bar, de manera preferente, como mínimo, de 50 bar. Además, la presión es habitualmente no superior a 150 bar, de manera preferente, no superior a 100 bar. En una realización preferente, la etapa de polimerización en fase en suspensión se lleva a cabo en condiciones supercríticas, en las que la temperatura de reacción y la presión de reacción están por encima de los puntos críticos equivalentes de la mezcla formada por medio de hidrocarburo, monómero, hidrógeno y comonómero opcional y la temperatura de polimerización es inferior a la temperatura de fusión del polímero formado.

La suspensión se puede extraer del reactor de fase en suspensión de forma continua o intermitente. Una forma preferente de extracción intermitente es la utilización de patas de sedimentación ("settling legs"), en las que se deja que la suspensión se concentre antes de extraer un lote de la suspensión concentrada del reactor. La utilización de patas de sedimentación se da a conocer, entre otros, en los documentos US-A-3.374.211, US-A-3.242.150 y EP-A-1 310 295. La extracción continua se da a conocer, entre otros, en los documentos EP-A-891 990, EP-A-1 415 999, EP-A-1 591 460 y WO-A-2007/025640. La extracción continua se combina, de manera ventajosa, con un procedimiento de concentración adecuado, tal como se ha descrito en los documentos EP-A-1 415 999 y EP-A-1 591 460.

La fracción de polietileno producido en el reactor de fase en suspensión puede ser una fracción de homopolímero o copolímero de etileno dependiendo del polímero de polietileno multimodal (A-1) final deseado. Si se polimeriza un copolímero, los comonómeros se seleccionan, de manera preferente, entre el grupo que comprende 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno o sus mezclas, de manera especialmente preferente, es 1-buteno o 1-hexeno. En una realización preferente, en el reactor de fase en suspensión se polimeriza un copolímero de etileno en presencia de 1-buteno como comonómero.

El tiempo de residencia y la temperatura de polimerización en el reactor de fase en suspensión se ajustan de una manera conocida para polimerizar una fracción de homopolímero o copolímero de etileno en una cantidad, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones.

La fracción de polímero producido en el reactor de fase en suspensión, de manera preferente, se transfiere, como mínimo, a un reactor de fase gaseosa.

En un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, se polimeriza una olefina en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas ascendente. El reactor contiene habitualmente un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo situado por encima de una rejilla de fluidificación.

5 El lecho de polímero se fluidiza con la ayuda de un gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, de manera opcional, un comonómero o comonómeros, de manera opcional, un agente o agentes reguladores de MFR (también conocidos como controladores del crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena), tales como hidrógeno, y, de manera opcional, gas inerte. El gas inerte puede ser, por tanto, el mismo o diferente que el gas inerte utilizado en el reactor de fase en suspensión. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en la parte inferior del reactor. Para asegurarse de que el flujo de gas se distribuye de manera uniforme sobre el área superficial en sección transversal de la cámara de entrada, el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento divisor del flujo, tal como se conoce en la técnica, por ejemplo, en los documentos US-A-4.933.149 y EP-A-684 871.

15 Desde la cámara de entrada, el flujo de gas pasa en dirección ascendente a través de la rejilla de fluidificación en el lecho fluidificado. El propósito de la rejilla de fluidificación es dividir el flujo de gas de manera uniforme a través del área de sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidificación puede estar dispuesta para establecer una corriente de gas de arrastre a lo largo de las paredes del reactor, tal como se da a conocer en el documento WO-A-2005/087261. Otros tipos de rejillas de fluidización se dan a conocer, entre otros, en los documentos US-A-4.578.879, EP 600 414 y EP-A-721 798. En Geldart y Bayens: El diseño de distribuidores para lechos fluidizados con gas ("The Design of Distributors for Gas-fluidised Beds"), Powder Technology, Volumen 42, 1985, se da una visión general.

20 A continuación, se extrae el gas de fluidización sin reaccionar de la parte superior del reactor, se comprime y se recicla en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos frescos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y la extracción de producto. En general, es conocido analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para mantener constante la composición. La composición real está determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.

30 Después de esto, se enfría el gas en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. El gas se enfría hasta una temperatura que es inferior a la del lecho para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas hasta una temperatura en la que una parte del mismo se condensa. Cuando las gotitas de líquido entran en la zona de reacción se vaporizan. El calor de vaporización contribuye, a continuación, a la eliminación del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y se dan a conocer variaciones del mismo, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, US-A-4.543.399, EP-A-699 213 y WO-A-94/25495. También es posible añadir agentes de condensación en la corriente de gas de reciclado, tal como se ha dado a conocer en el documento EP-A-696 293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como propano, n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que se condensan, como mínimo, de manera parcial en el refrigerante.

40 El producto polimérico se puede extraer del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También se pueden utilizar combinaciones de estos procedimientos. La extracción continua se da a conocer, entre otros, en el documento WO-A-00/29452. La extracción intermitente se da a conocer, entre otros, en los documentos US-A-4.621.952, EP-A-188 125, EP-A-250 169 y EP-A-579 426.

45 El nivel del lecho se puede observar y controlar de una manera conocida en la técnica.

50 También se pueden introducir un agente o agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa, si es necesario. Los agentes antiestáticos adecuados y los procedimientos para su utilización se dan a conocer, entre otros, en los documentos US-A-5.026.795, US-A-4.803.251, US-A-4.532.311, US-A-4.855.370 y EP-A-560 035. Habitualmente son compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes.

El reactor puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla dentro del lecho fluidizado. Un ejemplo de diseño de agitador adecuado se da a conocer en el documento EP-A-707 513.

55 Es preferente que en el reactor de fase gaseosa se polimerice el componente de HMW del polímero de etileno multimodal (A-1), según la presente invención.

60 La temperatura en la polimerización en fase gaseosa en el reactor de fase gaseosa es, habitualmente, como mínimo, de 70°C. La temperatura, habitualmente, no es superior a 105°C, de manera preferente, no es superior a 95°C. La presión es, habitualmente, como mínimo, de 10 bar, de manera preferente, como mínimo, de 15 bar, pero, habitualmente, no es superior a 30 bar, de manera preferente, no es superior a 25 bar.

El tiempo de residencia y la temperatura de polimerización en el reactor de fase gaseosa se ajustan para polimerizar el polímero de etileno multimodal (A-1) con la división deseada entre cada reactor.

65 Además, las condiciones de procedimiento en cada reactor, la alimentación de comonómero, si la hay, y la alimentación de agente regulador de MFR, habitualmente la alimentación de hidrógeno, se ajustan para obtener las

propiedades deseadas del polímero de etileno multimodal, tal como se han definido anteriormente o en las reivindicaciones, por ejemplo, la densidad (alimentación de comonomero) y MFR (alimentación de hidrógeno) del polímero final. Dicho ajuste está dentro de las capacidades del experto.

5 En una realización de la presente invención, el procedimiento puede comprender además una etapa de prepolimerización que precede a las etapas de polimerización. El propósito de la prepolimerización es polimerizar etileno, de manera opcional, junto con otro comonomero o comonomeros, de manera preferente, sólo de etileno, para formar polímero en una pequeña cantidad sobre el catalizador a una temperatura baja y/o una concentración baja de monómero. Mediante la prepolimerización es posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión
10 y/o modificar las propiedades del polímero final. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo en suspensión o en fase gaseosa. De manera preferente, la prepolimerización se lleva a cabo en suspensión. Es preferente que la prepolimerización opcional se realice antes de la etapa de polimerización real en el reactor de suspensión, de manera preferente, reactor de bucle.

15 De este modo, la etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo en un reactor de bucle. La prepolimerización se lleva a cabo entonces, de manera preferente, en un diluyente inerte, habitualmente un diluyente de hidrocarburo, tal como metano, etano, propano, n-butano, isobuteno, pentanos, hexanos, heptanos, octanos o sus mezclas. De manera preferente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos. El diluyente más preferente es el propano.

20 La temperatura en la etapa de prepolimerización es, habitualmente, de 0°C a 90°C, de manera preferente, de 20°C a 80°C, de manera más preferente, de 40°C a 70°C. La presión no es crítica y es, habitualmente, de 1 bar a 150 bar, de manera preferente, de 10 bar a 100 bar.

25 El sistema de catalizadores de Ziegler-Natta es el sistema de catalizadores preferente para el polímero de etileno multimodal (A-1) y como catalizador de coordinación preferente para producir polímero de etileno (A-2-a), se puede utilizar cualquier sistema de catalizadores de Ziegler-Natta adecuado para la polimerización de resinas de polietileno. De manera preferente, el sistema de catalizadores es un catalizador de Ziegler-Natta soportado, de manera más preferente, que contiene un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de
30 titanio soportado sobre un soporte particulado.

El soporte particulado puede ser un soporte de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina, óxido de titanio, sílice-alúmina y sílice-óxido de titanio. De manera preferente, el soporte es sílice.

35 El tamaño promedio de las partículas del soporte de sílice puede ser, habitualmente, de 10 a 100 µm. Sin embargo, ha resultado que se pueden obtener ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño promedio de partícula de 15 a 30 µm, de manera preferente, de 18 a 25 µm. Ejemplos de materiales de soporte adecuados son, por ejemplo, ES747JR producido y comercializado por Ineos Silicas y SP9-491, producido y comercializado por Grace.

40 El compuesto de magnesio es, de manera preferente, un producto de reacción de un dialquil magnesio y un alcohol. El alcohol puede ser un monoalcohol alifático lineal o ramificado. De manera preferente, el alcohol tiene de 6 a 16 átomos de carbono. Los alcoholes ramificados son especialmente preferentes y el 2-etil-1-hexanol es un ejemplo de los alcoholes preferentes. El dialquil magnesio puede ser cualquier compuesto de magnesio que se une a los dos grupos alquilo, que pueden ser iguales o diferentes. El butil-ocil magnesio es un ejemplo de los dialquil magnesio
45 preferentes.

El compuesto de aluminio es, de manera preferente, un alquil aluminio que contiene cloro. Los compuestos especialmente preferentes son los dicloruros de alquil aluminio y los sesquicloruros de alquil aluminio.

50 El compuesto de titanio es, de manera preferente, un compuesto de titanio que contiene un halógeno, de manera más preferente, cloro. El tetracloruro de titanio es especialmente preferente.

El catalizador se puede preparar mediante el contacto secuencial del portador con los compuestos mencionados anteriormente, tal como se da a conocer en el documento EP-A-688794. De manera alternativa, se puede preparar
55 mediante la preparación en primer lugar de una solución de los componentes y el contacto de la solución con un portador, tal como se da a conocer en el documento WO-A-01/55230.

El componente de catalizador sólido mencionado anteriormente se pone en contacto con un cocatalizador de alquil aluminio, de manera preferente, un cocatalizador de trialquil aluminio, que, de la manera más preferente, es trietil aluminio, después de lo cual se puede utilizar para la polimerización. El contacto del componente de catalizador sólido y el cocatalizador se puede llevar a cabo antes de introducir el catalizador en el reactor de polimerización o se puede llevar a cabo mediante la introducción de los dos componentes por separado en el reactor de polimerización.

65 El sistema de catalizadores se puede alimentar a cualquier etapa de polimerización que incluya la etapa opcional de prepolimerización. De la manera más preferente, el sistema de catalizadores solamente se alimenta a la primera etapa de polimerización o, en el caso de la etapa opcional de prepolimerización, como mínimo, parte del sistema de

catalizadores se alimenta a la etapa de prepolimerización que precede a la primera etapa de polimerización. El catalizador se puede transferir a la zona de polimerización mediante cualquier medio conocido en la técnica. De este modo, es posible suspender el catalizador en un diluyente y mantenerlo como una suspensión homogénea.

5 En cuanto al polímero de etileno (A-2), cuando dicho polímero de etileno (A-2) es un polímero de etileno (A-2-a) que se produce en presencia de un catalizador de coordinación, de manera preferente, un sistema de catalizadores de Ziegler-Natta, de manera más preferente, que es un copolímero de LLDPE, un copolímero de MDPE u homopolímero o copolímero de HDPE, y que puede ser de cualquier modalidad con respecto a la MWD, incluyendo LLDPE, MDPE y HDPE unimodal, tal como se ha definido anteriormente, dicho polímero puede estar disponible
10 comercialmente o se puede producir, dependiendo de la modalidad del polímero final, por ejemplo, en un procedimiento de una única etapa o un procedimiento con múltiples etapas utilizando cualquiera del tipo o tipos de reactores y condiciones de polimerización, tal como se han descrito anteriormente, para el polímero de etileno multimodal (A-1).

15 Cuando dicho polímero de etileno (A-2) es polímero de etileno (A-2-b) que se produce en un procedimiento de polimerización a alta presión utilizando un iniciador de radicales, de manera más preferente, que es un homopolímero o copolímero de LDPE, tal como se ha definido anteriormente, entonces puede estar disponible comercialmente o puede producirse en un reactor tubular o autoclave utilizando un iniciador de radicales, habitualmente un peróxido o peróxidos, utilizando, por ejemplo, condiciones de polimerización convencionales. La
20 polimerización en reactor tubular o autoclave es bien conocida y está bien documentada en la bibliografía en el sector de la polimerización.

Como etapa posterior del procedimiento de polimerización, el polímero de etileno multimodal (A-1) o el polímero de etileno (A-2-a) o el polímero de etileno (A-2-b) obtenidos del reactor, habitualmente, se combinan, de manera preferente, se extruden en una extrusora, de manera opcional, junto con un aditivo o aditivos y, a continuación, se
25 granula en gránulos de polímero de una manera conocida en la técnica.

Como ya se ha descrito anteriormente en el contexto del negro de carbón (B), se puede añadir negro de carbón en esta etapa de combinación posterior, 1), tal cual, o 2) en una mezcla madre con un polímero portador, que es distinto
30 del polímero de etileno multimodal (A-1) y el polímero de etileno (A-2), o, de manera preferente, 3) en una mezcla previa con cualquiera del polímero de etileno multimodal (A-1) y el polímero de etileno (A-2). O, de manera alternativa, se puede añadir negro de carbón en una etapa de combinación separada en cualquiera de los modos de adición 1) a 3) anteriores a los gránulos prefabricados de polímero de etileno multimodal (A-1) o del polímero de etileno (A-2).

35 La extrusión y la granulación pueden llevarse a cabo de una manera conocida utilizando un equipo extrusor conocido suministrado por fabricantes de extrusoras y condiciones de extrusión convencionales. Como ejemplo de una extrusora para la presente etapa de combinación puede ser uno de los suministrados por Japan Steel Works, Kobe Steel o Farrel-Pomini, por ejemplo JSW 460P o JSW CIM90P.

40 La composición polimérica final se produce, de manera preferente, mediante la combinación en una extrusora y la granulación antes del suministro posterior al fabricante del producto final, de manera preferente, un tubo de riego. Por consiguiente, el polietileno multimodal (A-1), el polímero de etileno (A-2), negro de carbón y el aditivo o aditivos opcionales se pueden combinar y granular en la etapa de combinación posterior mencionada anteriormente
45 dispuesta en la línea de fabricación del procedimiento de polimerización de uno entre el polietileno multimodal (A-1) o el polímero de etileno (A-2) o en una etapa de combinación separada después de la etapa de combinación "in-line" anterior.

50 En la realización preferente, la composición polimérica se produce durante la fabricación del polietileno multimodal (A-1) en la etapa de combinación "in-line" posterior descrita anteriormente. En esta realización, es preferente que se añada negro de carbón (3) en una mezcla previa con parte o la cantidad total del polímero de etileno multimodal (A-1), o, y, de manera preferente, con parte o la cantidad total del polímero de etileno (A-2), tal como se ha descrito anteriormente en el contexto de negro de carbón. De manera más preferente, dicha mezcla previa se añade en forma de gránulos. En caso de que la mezcla previa contenga parte del polímero de etileno multimodal (A-1), o, y, de
55 manera preferente, parte del polímero de etileno (A-2), entonces la parte restante de dicho polímero se añade por separado, de manera preferente, en forma de gránulos, a esta etapa de combinación.

Además, es preferente que la composición polimérica de la presente invención se disponga en forma de gránulo para el fabricante final, de manera preferente, para el fabricante del tubo de riego. La composición polimérica se
60 granula, de manera preferente, en la etapa de combinación posterior dispuesta en la línea de fabricación del procedimiento de polimerización del polímero de etileno multimodal (A-1). La utilización de dichos gránulos prefabricados de la composición polimérica de la presente invención proporciona una mayor homogeneidad a la composición polimérica, lo cual da lugar a un tubo de riego con una mejor calidad, por ejemplo, con respecto a propiedades mecánicas y de superficie, en comparación con un tubo de riego que se ha fabricado mediante la
65 adición de la resina base, negro de carbón y aditivos opcionales por separado a la extrusora del tubo durante el procedimiento de fabricación de los tubos.

Por consiguiente, la presente invención da a conocer, además, gránulos de una composición polimérica, en la que un gránulo comprende, de manera preferente, consiste en la composición polimérica de la presente invención, tal como se ha definido anteriormente, a continuación o en las reivindicaciones.

5 La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la fabricación del tubo de riego por goteo, según cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, incluyendo las propiedades y los intervalos de las propiedades preferentes, que comprende las etapas de
 10 - proporcionar la composición polimérica, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones;
 - mezclar, como mínimo, la composición polimérica en un mezclador, de manera preferente, en una extrusora, para formar una mezcla en estado fundido de la composición polimérica;
 - formar, de manera preferente, extrudir, la mezcla en estado fundido obtenida de la composición polimérica en forma de tubo, y
 15 - realizar perforaciones en intervalos a lo largo de la longitud de la pared del tubo formado, de manera preferente, extrudido, para la descarga de agua desde las perforaciones realizadas.

Tal como se ha mencionado anteriormente, de manera ventajosa, el negro de carbón, en cantidades, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones, se distribuye de manera homogénea en los gránulos de la composición polimérica, lo cual contribuye adicionalmente de manera destacada en la calidad, es decir, las propiedades mecánicas y de superficie, del tubo de riego obtenido. De este modo, de manera más preferente, se utilizan gránulos de la composición polimérica en el procedimiento de la presente invención.

Por consiguiente, de manera preferente, el procedimiento de la presente invención comprende las etapas de
 25 - proporcionar la composición polimérica en forma de gránulos, en la que un gránulo comprende, de manera preferente, consiste en la composición polimérica, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones;
 - mezclar, como mínimo, dichos gránulos de la composición polimérica en un mezclador, de manera preferente, en una extrusora, para formar una mezcla en estado fundido de la composición polimérica;
 - formar, de manera preferente, extrudir, la mezcla en estado fundido obtenida de la composición polimérica en forma de tubo, y
 30 - realizar perforaciones en intervalos a lo largo de la longitud de la pared del tubo formado, de manera preferente, extrudido, para la descarga de agua desde las perforaciones realizadas.

Es preferente que el tubo de riego comprenda emisores en la ubicación de las perforaciones del tubo. Por consiguiente, de manera preferente, el procedimiento de la presente invención es:
 35 - un procedimiento "on-line", en el que el usuario final, por ejemplo, el granjero, realiza las perforaciones en intervalos a lo largo de la longitud del tubo e inserta los emisores en las perforaciones formadas. De este modo, los emisores se insertan en los orificios de la parte exterior del tubo. O
 - un procedimiento "in-line", en el que las perforaciones y los emisores son proporcionados por el fabricante de tubos durante el procedimiento de fabricación de los tubos. La diferencia está en el orden y el procedimiento de cómo se introducen dichas perforaciones y emisores en el tubo. Es decir, en el procedimiento "in-line", los emisores se insertan en la pared interna del tubo, en intervalos (= los emisores se insertan a cierta distancia el uno del otro, según se desee, dependiendo de la aplicación final) a lo largo de la longitud del tubo, en el momento de la formación, de manera preferente, la extrusión, del tubo.

45 Tanto el procedimiento "on-line" como el procedimiento "in-line" para la fabricación de tubos de riego son técnicas bien conocidas en el sector de la tecnología de tubos.

Es preferente que el procedimiento para fabricar el tubo de riego de la presente invención sea un procedimiento "in-line", que comprenda las etapas de
 50 - proporcionar la composición polimérica, de manera preferente, en forma de gránulos, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones;
 - mezclar, como mínimo, la composición polimérica, de manera preferente, dichos gránulos de la composición polimérica, en un mezclador, de manera preferente, en una extrusora, para formar una mezcla en estado fundido de la composición polimérica;
 55 - formar, de manera preferente, extrudir, la mezcla en estado fundido obtenida de la composición polimérica en forma de tubo,
 - insertar emisores en intervalos en la pared interna del tubo a lo largo de la longitud del tubo en el momento de la formación, de manera preferente, en el momento de la extrusión, de dicha forma de tubo, y
 - realizar perforaciones en la pared del tubo formado en la ubicación del emisor insertado para la descarga de agua desde la perforación realizada a través de dicho emisor insertado.

De manera preferente, el tubo de riego de la presente invención se fabrica mediante la extrusión utilizando una extrusora para tubos. De manera preferente, la formación de la mezcla en estado fundido se lleva a cabo en la extrusora para tubos a una temperatura elevada de una manera bien conocida en la técnica. Las extrusoras para tubos son bien conocidas en la técnica y están disponibles comercialmente.

Además, el equipo de alimentación de emisores del tubo preferente para extrusoras para tubos para insertar los emisores dentro del tubo durante la formación de los tubos, así como el equipo de perforación para la realización de orificios son bien conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente.

5 El procedimiento "in-line" y el tubo de riego "in-line" preferentes se describen a continuación con mayor detalle.

10 Por consiguiente, los emisores se insertan en la pared interna del tubo, en intervalos a lo largo de la longitud del tubo, en el momento de la formación, de manera preferente, mediante extrusión, de la forma del tubo y antes de la perforación (realización de orificios) aguas más abajo del procedimiento. Las perforaciones se realizan después de enfriar el tubo formado que contiene los emisores insertados. La perforación se proporciona mediante la realización de un orificio en la pared del tubo en la ubicación de cada emisor. Después de la perforación el tubo se enrolla para su utilización final.

15 La perforación (realización de orificios) del tubo se efectúa en el punto de la vía de agua previsto del emisor. En caso de que el emisor tenga dos o más disposiciones de vías de agua, la perforación (realización de orificios) se lleva a cabo en la ubicación de cada punto previsto de descarga de agua.

20 La presente invención da a conocer, además, un tubo de riego por goteo provisto de perforaciones en la pared del tubo para la descarga de agua, cuyas perforaciones están dispuestas en intervalos a lo largo de la longitud del tubo, en el que el tubo comprende una composición polimérica, que comprende

(A) una resina de base polimérica, que comprende

(A-1) un polímero de etileno multimodal que tiene una densidad de 930 kg/m³ o menos, y

(A-2) un polímero de etileno adicional que es distinto que el polímero de etileno multimodal (A-1) y se selecciona entre

25 (A-2-a) un polímero de etileno producido en presencia de un catalizador de coordinación o
(A-2-b) un polímero de etileno producido en un procedimiento de polimerización a alta presión en presencia de un iniciador de radicales, o mezclas de los mismos, en el que la cantidad del polímero de etileno multimodal (A-1) es del 65% en peso al 96% en peso y la cantidad del polímero de etileno (A-2) es del 4% en peso al 35% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de base polimérica (A); y

30 (B) negro de carbón; en la que la composición polimérica tiene un MFR₅ de 1,5 g/10 min a 10 g/10 min; tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones.

35 El tubo de riego por goteo fabricado, según la presente invención, comprende, de manera preferente, consiste en la composición polimérica, tal como se ha definido anteriormente en cualquiera de las realizaciones descritas, incluyendo las propiedades e intervalos de propiedades preferentes, en cualquier orden.

40 De manera preferente, el tubo de riego está provisto de emisores dispuestos en la ubicación de la perforación para controlar la descarga de agua desde la perforación.

45 El tubo de riego tiene, como mínimo, perforaciones a lo largo de la longitud del tubo. De manera preferente, el tubo de riego está provisto de perforaciones en la pared del tubo a lo largo de la longitud del tubo y emisores que se localizan en los puntos de perforación para controlar la descarga de agua de una manera deseada.

Las dimensiones del tubo de riego pueden variar dependiendo del tamaño del tubo previsto y del rendimiento de riego deseado en el lugar de utilización final y se pueden elegir en consecuencia, tal como se conoce en la técnica.

50 De manera preferente, el tubo tiene un diámetro de 35 mm o menos, de manera más preferente, de 32 mm o menos. El límite inferior del diámetro es, habitualmente, de 5 mm o más.

El tubo tiene, de manera preferente, un grosor de pared de menos de 3 mm, de manera más preferente, de menos de 2,5 mm. El límite inferior del grosor de pared es, habitualmente, de 0,3 mm o más.

55 El diámetro de las perforaciones es, de manera preferente, de más de 1 mm.

El tubo tiene, de manera preferente, una sección transversal de forma redonda o de elipse. "Elipse" en este sentido significa que la sección transversal redonda se aplana a lo largo de un eje de la sección transversal para formar una elipse o una forma oval.

60 Es preferente que el tubo de riego, según la presente invención, se fabrique mediante el procedimiento "in-line", es decir, sea un producto de un procedimiento de fabricación de tubos "in-line".

65 Debido a las diferentes técnicas de inserción, los emisores en los procedimientos "in-line" son diferentes de los del procedimiento "on-line".

El emisor "in-line" puede contener una o más disposiciones de las vías de agua dispuestas sobre una superficie de la estructura del emisor "in-line". El emisor "in-line" tiene, habitualmente, una estructura cilíndrica o una estructura de forma (longitudinalmente) plana, rectangular o similar, con un grosor, longitud y anchura que dependen del tamaño del tubo de riego y del rendimiento de descarga de agua deseado en el lugar de utilización final (en el presente documento se denomina como emisor rectangular plano).

Los emisores cilíndricos se utilizan en tubos cilíndricos y el diámetro de la circunferencia exterior se elige de manera que la circunferencia exterior entre en contacto con la pared interna del tubo y se adhiere a dicha pared interna. La disposición o disposiciones de las vías de agua se disponen sobre la superficie de la circunferencia exterior de dichos emisores cilíndricos. La longitud del emisor cilíndrico depende del tamaño del tubo de riego y del rendimiento de descarga de agua deseado en el lugar de utilización final. Como ejemplo dicha longitud puede ser de 1 a 5 cm.

Los emisores rectangulares planos se utilizan, habitualmente, en tubos planos de forma elipsoidal. El tamaño de los emisores rectangulares planos varía dependiendo del tamaño del tubo previsto y del rendimiento de riego deseado en el lugar de utilización final. Como ejemplo preferente, el grosor de los emisores rectangulares planos es, habitualmente, de menos de 0,5 a 4 mm, la longitud es, habitualmente, de 1 a 5 cm y la anchura es de 0,4 a 2,5 cm, dependiendo del tamaño del tubo y del rendimiento de riego deseado en el lugar de utilización final. La disposición o disposiciones de las vías de agua se proporcionan, como mínimo, a una posición sobre la superficie del emisor rectangular plano.

En los emisores de forma cilíndrica y rectangular plana del tubo de riego fabricado "in-line", la vía o vías de agua del emisor conducen a un punto de descarga de agua previsto y la perforación de la pared del tubo se localiza en este punto.

Los emisores "in-line" y "on-line" son muy bien conocidos en el estado de la técnica y están disponibles comercialmente. En las figuras 1 y 2, se muestran diferentes emisores adecuados. De este modo, los emisores para el procedimiento "on-line" se ilustran en la figura 1 y los del procedimiento "in-line" en la figura 2.

Además, el tubo tiene, de manera preferente, una proporción de hinchamiento del extrudido a una carga de 2,16 kg de 1,2 o más. La proporción máxima de hinchamiento del extrudido no es crítica y un ejemplo habitual es de hasta 1,8.

Además, el rendimiento de descarga de agua se puede controlar según se requiera en la aplicación final.

Además, el tubo de riego de la presente invención presenta, de manera preferente, un retorcimiento reducido.

La presente invención se refiere, además, a la utilización de una composición polimérica que comprende

(A) una resina de base polimérica, que comprende

(A-1) un polímero de etileno multimodal que tiene una densidad de 930 kg/m³ o menos, y

(A-2) un polímero de etileno adicional que es distinto que el polímero de etileno multimodal (A-1) y se selecciona entre

(A-2-a) un polímero de etileno producido en presencia de un catalizador de coordinación o

(A-2-b) un polímero de etileno producido en un procedimiento de polimerización a alta presión en presencia de un iniciador de radicales, o mezclas de los mismos,

en el que la cantidad del polímero de etileno multimodal (A-1) es del 65% en peso al 96% en peso y la cantidad del polímero de etileno (A-2) es del 4% en peso al 35% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de base polimérica (A); y

(B) negro de carbón;

en la que la composición polimérica tiene un MFR₅ de 1,5 g/10 min a 10 g/10 min para la fabricación de un tubo de riego por goteo provisto de perforaciones en la pared del tubo para la descarga de agua, cuyas perforaciones están dispuestas en intervalos a lo largo de la longitud del tubo.

La composición polimérica es tal como se ha definido anteriormente en cualquiera de las realizaciones descritas, incluyendo propiedades preferentes e intervalos de las propiedades, en cualquier orden.

La presente invención se caracteriza, además, mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplos:

1. Definiciones

a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) 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, de la capacidad procesamiento, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR₅ de polietileno se mide a una temperatura de 190°C y una carga de 5

kg, el MFR₂ de polietileno a una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 kg y el MFR₂₁ de polietileno se mide a una temperatura de 190°C y una carga de 21,6 kg. La cantidad FRR (proporción del flujo) indica la proporción de flujo a diferentes cargas. De este modo, FRR_{21/5} indica la proporción de MFR₂₁/MFR₅.

5 b) Densidad

La densidad del polímero se midió según la norma ISO 1183-1:2004 Procedimiento A en muestras moldeadas por compresión preparadas según la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se indica en kg/m³.

10 c) Contenido de comonomero

El contenido de comonomero en el polietileno se midió de una manera conocida basada en espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-RMN, utilizando un espectrómetro IR Nicolet Magna 550 junto con software de FTIR Nicolet Omnic.

15 Se moldearon por compresión películas que tenían un grosor de aproximadamente 250 μm a partir de las muestras. Se fabricaron películas similares a partir de muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro del intervalo de longitud de onda de 1.430 a 1.100 cm⁻¹. La absorbancia se mide como la altura del pico mediante la selección de la llamada línea base corta o larga o ambas. La línea base corta se representa a aproximadamente 1.410-1.320 cm⁻¹ a través de los puntos mínimos y la línea base larga aproximadamente entre 1.410 y 1.220 cm⁻¹. Las calibraciones deben realizarse de manera específica para cada tipo de línea base. Además, el contenido de comonomero de la muestra desconocida debe estar dentro del intervalo de los contenidos de comonomero de las muestras de calibración.

25 d) Peso molecular

Los promedios del peso molecular (M_z, M_w y M_n), la distribución del peso molecular (MWD) y su amplitud, que se describe mediante el índice de polidispersidad, PDI = M_w/M_n (en el que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99 utilizando las siguientes fórmulas:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)} \quad (3)$$

35 Para un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i, en la que A_i y M_i son el área del corte del pico cromatográfico y el peso molecular de poliolefina (MW).

40 Se utilizó un instrumento PolymerChar GPC, equipado con un detector de infrarrojos (IR) con 3 columnas Olexis y 1 columna Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6 di-terc butil-4-metil-fenol 250 mg/l) como disolvente a 160°C y con un flujo constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 μl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando calibración universal (según la norma ISO 16014-2:2003), como mínimo, con 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11.500 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink para PS, PE y PP utilizadas son las descritas por la norma
45 ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon mediante la disolución de 5,0 - 9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (el mismo que la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE a 160°C bajo agitación continua suave en el cargador automático de muestras del instrumento GPC.

e) Hinchamiento del extrudido

5 El hinchamiento del extrudato (hinchamiento del extrudido) se evaluó midiendo posteriormente los filamentos cortados durante la medición del MFR según la norma ISO 1133, a 190°C con una carga de 2,16 kg. Se recogieron tres piezas de filamentos de aproximadamente 2,5 cm de largo y se midieron los diámetros con un calibre (precisión de 0,01 mm).

10 Los resultados del hinchamiento del extrudido se expresan como proporciones del hinchamiento (SR), es decir, proporciones del diámetro del filamento extrudido con respecto al diámetro de la boquilla capilar (= 2,095 mm). Las proporciones de hinchamiento descritas se calcularon a partir de los promedios de los diámetros de filamento medidos.

2. Materiales

15 a) Ejemplo 1: Polimerización del polímero de etileno multimodal (A-1)

20 En un primer reactor de bucle que tenía un volumen de 50 dm³ y trabajaba a una temperatura de 60°C y una presión de 65 bar, se introdujeron 28 kg/h de propano (C3), 1,0 kg/h de etileno (C2) y 0,2 kg/h de hidrógeno (H2) para la realización de una etapa de prepolimerización. Además, se introdujeron 6,0 g/h de un componente de catalizador de polimerización sólido producido según la descripción del ejemplo 1 del documento EP 1 378 528 en el reactor junto con cocatalizador de trietilaluminio, de manera que la proporción de aluminio con respecto a titanio fue de 30 mol/mol. La velocidad de producción del polímero en este reactor de prepolimerización fue de aproximadamente 0,5 kg/h.

25 La suspensión se extrajo de manera intermitente del reactor de prepolimerización y se dirigió a un segundo reactor de bucle que tenía un volumen de 500 dm³ y trabajaba a una temperatura de 85°C y una presión de 61 bar para producir el componente de LMW. Además, se suministraron 42 kg/h de propano, etileno, comonómero de 1-buteno (C4) e hidrógeno al segundo reactor de bucle, en el que la concentración de etileno, la proporción molar de 1-buteno con respecto a etileno y la proporción molar de hidrógeno con respecto a etileno se indican en la tabla 1 a
30 continuación. La densidad y los índices de fluidez de la fracción de polímero producido en el segundo reactor de bucle y el índice de fluidez MFR₂ se indican en la tabla 1 a continuación. La velocidad de producción de polímero en este segundo reactor de bucle fue de aproximadamente 25 kg/h.

35 La suspensión se extrajo de manera intermitente del segundo reactor de bucle mediante la utilización de patas de sedimentación y se dirigió a un recipiente de vaporización instantánea que trabajaba a una temperatura de 50°C y una presión de 3 bar, en el que los hidrocarburos se separaron de manera sustancial del polímero. Desde el recipiente de vaporización instantánea el polímero se dirigió a un reactor de fase gaseosa. El reactor de fase gaseosa trabajaba a una temperatura de 80°C y una presión de 20 bar para producir el componente de HMW. Se suministraron etileno adicional, comonómero de 1-buteno, nitrógeno como gas inerte e hidrógeno, con lo que la
40 concentración de etileno, la proporción molar de 1-buteno con respecto a etileno y la proporción molar de hidrógeno con respecto a etileno se indican en la tabla 1. La división de producción, la densidad, los índices de fluidez MFR₂, MFR₅ y MFR₂₁ se indican en la tabla 1 a continuación. La velocidad de producción de polímero en este reactor de fase gaseosa fue de aproximadamente 48 kg/h.

Tabla 1: Condiciones de polimerización y propiedades del polímero de etileno (A-1) y Ref. C12

	Polímero de etileno multimodal (A-1) Utilizado también como Ref. C12
Prepolimerizador:	
Temperatura [°C]	60
Presión [bar]	65
Velocidad de producción [kg/h]	0.5
División [% en peso]	1
Reactor de bucle:	
Temperatura [°C]	85
Presión [bar]	61
H ₂ /C ₂ [mol/kmol]	370
Concentración de C ₂ [mol%]	7
C ₄ /C ₂ [mol/kmol]	650
Velocidad de producción [kg/h]	25
División [% en peso]	40
MFR ₂ [g/10 min]	300
Densidad [kg/m ³]	955
Reactor de fase gaseosa:	
Temperatura [°C]	80
Presión [bar]	20
H ₂ /C ₂ [mol/kmol]	15
C ₄ /C ₂ [mol/kmol]	760
Concentración de C ₂ [mol%]	23
División [% en peso]	59
Velocidad de producción [kg/h]	38
MFR ₂ [g/10 min]	0,6
MFR ₅ [g/10 min]	2,4
Densidad [kg/m ³]	923

b) Polímero de etileno (A-2)

5 Como polímero de etileno (A-2), se ha utilizado un grado de etileno unimodal de alta densidad convencional (A-2-a) o un grado de etileno unimodal de baja densidad convencional (A-2-b).

10 (A-2-a) se refiere a un HDPE unimodal convencional producido en un procedimiento a baja presión en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta convencional y que tiene una densidad de 962 kg/m³ y un MFR₂ de 14 g/10 min.

(A-2-b) se refiere a un LDPE unimodal polimerizado en un procedimiento tubular a alta presión en presencia de un iniciador de radicales convencional (peróxido) y que tiene una densidad de 923 kg/m³ y un MFR₂ de 2,4 g/10 min. (A-2-b) está disponible comercialmente de Borouge.

15 (A-2-a) y (A-2-b) se utilizaron en forma de gránulos que consistían en el polímero y antioxidante y estearato de calcio disponibles comercialmente en cantidades convencionales.

c) Mezcla previa de negro de carbón (B)

Se añade negro de carbón a las composiciones poliméricas de la presente invención y a las composiciones de referencia 9 y 10 como una mezcla previa.

La mezcla previa se formó mediante la mezcla del 40% en peso de un negro de carbón disponible comercialmente (proveedor Cabot) en el 60% en peso de gránulos de polímero de etileno (A-2-a) o gránulos de polímero de etileno (A-2-b). La mezcla previa se añadió al polímero de etileno multimodal (A-1) en una cantidad del 5% en peso calculado a partir de la composición polimérica final. La mezcla previa se mezcló en una extrusora convencional y se granuló de una manera conocida en la técnica.

d) Combinación de las composiciones de la presente invención y de referencia C1 de la invención-C8 de la invención y C9 de referencia y C10 de referencia

Se secó el polvo de polímero resultante (A-1) del ejemplo 1 a partir de hidrocarburos y se mezcló con antioxidante y estearato de calcio disponibles comercialmente en cantidades convencionales, así como con la parte restante de los gránulos de polímero de etileno (A-2-a) y/o (a-2-b), tal como se indica en la tabla 2 a continuación, y la mezcla previa de negro de carbón, tal como se ha descrito anteriormente. Las cantidades finales del polímero de etileno (A-2-a) o (A-2-b) se indican en la tabla 2 a continuación.

A continuación, se extruyó la mezcla de una manera convencional bajo atmósfera de nitrógeno en gránulos mediante la utilización de una extrusora de doble husillo de contrarrotación CIM90P (fabricada por Japan Steel Works). Las propiedades de la composición combinada se muestran en la tabla 1. El perfil de temperaturas en cada zona fue de 90/120/190/250°C.

e) El ejemplo de referencia C11: el ejemplo de referencia C11 era un grado de polímero comercial que contenía copolímero de etileno de baja densidad lineal bimodal (C4 como comonomero, MFR₂ 0,3 g/10 min, densidad 923 kg/m³) producido de manera convencional en un procedimiento con múltiples etapas en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y un negro de carbón comercial en una cantidad de aproximadamente el 2% en peso.

f) El ejemplo de referencia C12: el ejemplo de referencia C12 es el polímero de etileno multimodal (A-1) tal cual (sin la combinación con negro de carbón y (b) polímero de etileno A-2). La preparación y las propiedades del ejemplo de referencia C12 son como se indican anteriormente para el ejemplo 1 en (a).

Las propiedades de las composiciones combinadas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Composiciones poliméricas combinadas finales

Componentes*	A-1% en peso*	CB % en peso*	A-2-a % en peso*	A-2-b % en peso*			
Propiedades					MFR(2,16)	MFR(5)	Hinchamiento del extrudido**
C1 de la invención	90	2	8	-	0,6	2,6	1,41
C2 de la invención	90	2	5	3	0,6	2,4	1,42
C3 de la invención	85	2	13	-	0,7	2,9	1,41
C4 de la invención	85	2	10	3	0,6	2,7	1,43
C5 de la invención	90	2	3	5	0,6	2,2	1,44
C6 de la invención	90	2	-	8	0,6	2,0	1,44
C7 de la invención	85	2	3	10	0,5	2,2	1,46
C8 de la invención	85	2	-	13	0,5	2,0	1,48
C9 de referencia	95	2	3	-	0,6	2,4	1,40
C10 de referencia	95	2	-	3	0,6	2,4	1,43
C11 de referencia					0,3		1,2
C12 de referencia					0,6	2,4	1,2

*El % en peso de los componentes de la C1 de la invención C8 de la invención se basa en la cantidad combinada de los componentes A 1, CB, A 2 a y A 2 b.
 **El hinchamiento del extrudido indicado en la tabla 2 se midió utilizando los gránulos de las composiciones de prueba a 2,16 kg.

La C1 de la invención y la C3 de la invención no pertenecen a la presente invención.

ES 2 604 934 T3

La C9 de referencia, la C10 de referencia y la C11 de referencia representan composiciones poliméricas de la técnica anterior para tubos de riego que comprenden el 3% en peso de polímero portador de la mezcla madre de negro de carbón.

- 5 La C12 de referencia es el polímero de etileno multimodal (A-1) sin negro de carbón.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica que comprende
- 5 (A) una resina de base polimérica, que comprende
- (A-1) un polímero de etileno multimodal que tiene una densidad de 930 kg/m^3 o menos, determinada según la norma ISO 1183-1:2004, y
- (A-2) un polímero de etileno adicional que es distinto que el polímero de etileno multimodal (A-1) y en el que el polímero de etileno (A-2) es, como mínimo
- 10 (A-2-b) un polímero de etileno producido en un procedimiento de polimerización a alta presión en presencia de un iniciador de radicales, que es polímero de etileno de baja densidad (LDPE),
- en el que la cantidad del polímero de etileno multimodal (A-1) es del 65% en peso al 96% en peso y la cantidad del polímero de etileno (A-2) es del 4% en peso al 35% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de base polimérica (A); y
- 15 (B) negro de carbón en una cantidad del 1 al 10% en peso, basándose en la cantidad total de la composición polimérica;
- en la que la composición polimérica tiene un MFR_5 de 1,5 g/10 min a 10 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190°C y una carga de 5 kg.
- 20 2. Composición polimérica, según la reivindicación 1, en la que el polímero de etileno multimodal (A-1) es un polímero de etileno de baja densidad lineal multimodal que se puede obtener mediante la polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.
3. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de etileno multimodal (A-1) comprende un componente de bajo peso molecular (LMW) y un componente de alto peso molecular (HMW), en el que el peso molecular promedio en peso M_w del componente de HMW es más elevado que el peso molecular promedio en peso M_w del componente de LMW, de manera preferente, en el que
- 25 - el componente de LMW es un homopolímero de etileno o, de manera preferente, un copolímero de etileno, como mínimo, con un comonomero de alfa-olefina que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, de manera preferente, de 4 a 8 átomos de carbono, y, en el que el componente de LMW está presente, de manera preferente, en el polímero de etileno multimodal en una cantidad del 35% en peso al 50% en peso, de manera preferente, del 38% en peso al 50% en peso, de manera preferente, del 38% en peso al 48% en peso, de manera preferente, del 38% en peso al 46% en peso; y
- 30 - el componente de HMW es un homopolímero de etileno o, de manera preferente, un copolímero de etileno, como mínimo, con un comonomero de alfa-olefina que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, de manera preferente, de 4 a 8 átomos de carbono, y, en el que el componente de HMW está presente, de manera preferente, en el polímero de etileno multimodal en una cantidad del 50% en peso al 65% en peso, de manera preferente, del 50% en peso al 62% en peso, de manera preferente, del 52% en peso al 62% en peso, de manera preferente, del 54% en peso al 62% en peso.
- 35 4. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de etileno (A-2-b) es un polímero de etileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de 919 kg/m^3 a 935 kg/m^3 , de manera preferente, de 920 kg/m^3 a 927 kg/m^3 , determinada según la norma ISO 1183-1:2004.
- 40 5. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de etileno (A-2) es una mezcla de polímero de etileno (A-2-a), que se produce en presencia de un catalizador de coordinación, y polímero de etileno (A-2-b), de manera preferente, en el que la proporción en peso del polímero de etileno (A-2-a) y el polímero de etileno (A-2-b) es de 97:3 a 3:97, de manera preferente, de 90:10 a 10:90, de manera más preferente, de 75:25 a 25:75 y, de la manera más preferente, de 64:40 a 40:60.
- 45 6. Composición polimérica, según la reivindicación 5, en la que el polímero de etileno (A-2-a) se produce en presencia de un sistema de catalizadores de Ziegler-Natta y se selecciona entre un copolímero de etileno de baja densidad lineal (LLDPE) que tiene una densidad de 918 hasta 930 kg/m^3 , un copolímero de etileno de densidad media (MDPE) que tiene una densidad de más de 930 y menos de 950 kg/m^3 y un homopolímero o copolímero de etileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de 950 kg/m^3 a 978 kg/m^3 o entre una mezcla de los mismos, de manera más preferente, siendo el polímero de etileno (A-2-a) un HDPE que tiene una densidad de 950 kg/m^3 o superior, de manera preferente, de 960 kg/m^3 a 980 kg/m^3 , en los que las densidades se determinan según la norma ISO 1183-1:2004.
- 50 7. Composición polimérica, según la reivindicación 5 ó 6, en la que el polímero de etileno (A-2) es una mezcla de polímero de etileno (A-2-b) que es LDPE y de polímero de etileno (A-2-a) que es un homopolímero o copolímero de etileno HDPE.
- 55 8. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de la resina de base polimérica (A) es, como mínimo, del 80% en peso, de manera preferente, del 80 al 99% en peso, de manera
- 60 65

preferente, del 85 al 99% en peso, de manera más preferente, del 90 al 98,5% en peso, del 91 al 98,2% en peso, basándose en la cantidad total de la composición polimérica.

- 5 9. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad del polímero de etileno (A-1) es del 70 al 96% en peso, de manera preferente, del 75 al 95% en peso, de manera más preferente, del 80 al 95% en peso, basándose en la cantidad total de resina de base polimérica (A), y la cantidad del polímero de etileno (A-2) es del 4% en peso al 30% en peso, de manera preferente, del 5% en peso al 25% en peso, de manera más preferente, del 5% en peso al 20% en peso, basándose en la cantidad total de la resina de base polimérica (A).
- 10 10. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad del negro de carbón es del 1,5 al 9,0% en peso, de la manera más preferente, del 1,8 al 8,0% en peso, basándose en la cantidad total de la composición polimérica.
- 15 11. Tubo de riego por goteo provisto de perforaciones en la pared del tubo para la descarga de agua, cuyas perforaciones están dispuestas en intervalos a lo largo del tubo, en el que el tubo comprende, de manera preferente, consiste en una composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 20 12. Tubo, según la reivindicación 11, en el que el tubo está provisto de emisores dispuestos en la ubicación de la perforación para controlar la descarga de agua desde la perforación.
- 25 13. Tubo, según la reivindicación 11 ó 12, que tiene un diámetro de 35 mm o menos, de manera preferente, de 32 mm o menos y, de manera preferente, un grosor de pared de menos de 3 mm, de manera preferente, de menos de 2,5 mm.
- 30 14. Tubo, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el tubo se produce utilizando un procedimiento "in-line" y tiene una sección transversal de forma redonda o forma de elipse, y, en el que el tubo comprende emisores con una forma cilíndrica o rectangular plana.
- 35 15. Gránulos de una composición polimérica, en los que un gránulo comprende, de manera preferente, consiste en la composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10.
- 40 16. Procedimiento para fabricar el tubo de riego por goteo, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, que comprende las etapas de
 - proporcionar la composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10;
 - mezclar la composición polimérica en un mezclador, de manera preferente, en una extrusora, para formar una mezcla en estado fundido de la composición polimérica;
 - formar, de manera preferente, extrudir, la mezcla en estado fundido obtenida de la composición polimérica en forma de tubo, y
 - realizar perforaciones en intervalos a lo largo de la longitud de la pared del tubo formado, de manera preferente, extrudido, para la descarga de agua desde las perforaciones realizadas.
- 45 17. Procedimiento, según la reivindicación 16, en el que el procedimiento comprende las etapas de
 - proporcionar la composición polimérica en forma de gránulos, en la que un gránulo comprende, de manera preferente, consiste en la composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10;
 - mezclar dichos gránulos de la composición polimérica en un mezclador, de manera preferente, en una extrusora, para formar una mezcla en estado fundido de la composición polimérica;
 - formar, de manera preferente, extrudir, la mezcla en estado fundido obtenida de la composición polimérica en forma de tubo, y
 - realizar perforaciones en intervalos a lo largo de la longitud de la pared del tubo formado, de manera preferente, extrudido, para la descarga de agua desde las perforaciones realizadas.
- 50 18. Procedimiento, según la reivindicación 16 ó 17, que es un procedimiento "in-line", que comprende las etapas de
 - proporcionar la composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, de manera preferente, en forma de gránulos, según la reivindicación 15;
 - mezclar la composición polimérica, de manera preferente, dichos gránulos de la composición polimérica, en un mezclador, de manera preferente, en una extrusora, para formar una mezcla en estado fundido de la composición polimérica;
 - formar, de manera preferente, extrudir, la mezcla en estado fundido obtenida de la composición polimérica en forma de tubo,
 - insertar emisores en intervalos en la pared interna del tubo a lo largo de la longitud del tubo en el momento de la formación, de manera preferente, en el momento de la extrusión, de dicha forma de tubo, y
 - realizar perforaciones en la pared del tubo formado en la ubicación del emisor insertado para la descarga de agua desde la perforación realizada a través de dicho emisor insertado.
- 55 19. Utilización de la composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 ó 15, para la fabricación de un tubo de riego por goteo dispuesto con perforaciones en la pared del tubo para la descarga de agua, cuyas perforaciones están dispuestas en intervalos a lo largo de la longitud del tubo.
- 60
- 65

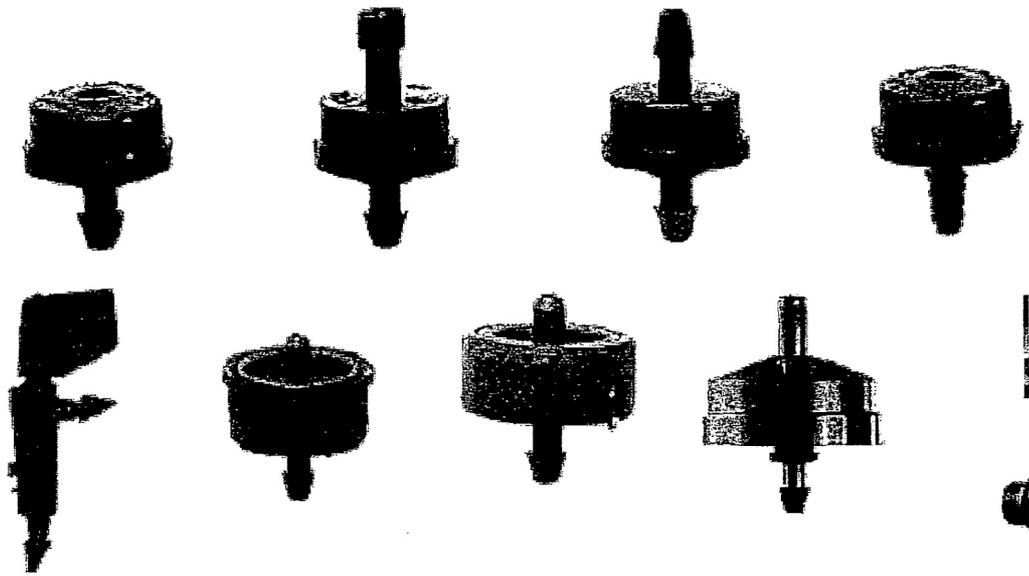


Fig 1

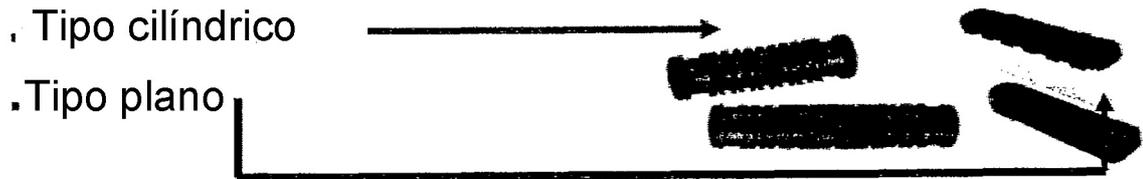


Fig. 2