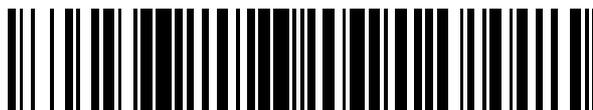


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 121**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

F16L 47/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013** **E 13005980 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018** **EP 2894174**

54 Título: **Composición de polietileno con alta flexibilidad y resistencia a altas temperaturas, adecuada para aplicaciones en tubos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2018

73 Titular/es:

BOREALIS AG (50.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT y
ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED
(BOROUGE) (50.0%)

72 Inventor/es:

TYNYS, ANTTI y
HEDESIU, CRISTIAN

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 660 121 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 de polietileno con alta flexibilidad y resistencia a altas temperaturas, adecuada para aplicaciones en tubos

5 La presente invención se refiere a polietileno, en particular, polietileno para aplicaciones en tubos. La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de polietileno.

Antecedentes de la invención

10 Los tubos, en particular los tubos de presión, se utilizan en diversas aplicaciones, tales como aplicaciones en tubos resistentes a altas temperaturas.

15 Sin embargo, el polietileno tiene una resistencia a la presión limitada a temperatura elevada. Especialmente, es difícil combinar una buena resistencia a la presión a temperaturas más elevadas con una alta flexibilidad de los materiales para tubos.

20 Para mejorar el rendimiento del tubo a alta temperatura, se puede incrementar la densidad de la resina del tubo de polietileno. Sin embargo, el aumento de la densidad como un efecto adicional de aumento del módulo de flexión y el módulo de tracción del material, hace que el material sea más rígido y menos flexible. Además, el aumento de la densidad hace que el material de polietileno sea más frágil. Para muchas aplicaciones, sin embargo, tales como, por ejemplo, la calefacción de suelos, son preferentes tubos flexibles debido a una instalación más fácil de los tubos flexibles.

25 De manera alternativa, el rendimiento de los tubos a temperatura elevada se puede mejorar mediante la disminución del índice de fluidez MFR₅ de la resina de polietileno. Sin embargo, un MFR₅ inferior tiene un efecto negativo sobre la capacidad de procesamiento del material, lo cual limita la velocidad máxima de línea y también podría causar la degradación del polímero durante la extrusión del tubo.

30 En varias aplicaciones, tales como, por ejemplo, intercambiadores de calor, se desea un intervalo amplio de temperaturas de -40°C a 70°C. La necesidad de un intervalo amplio de temperaturas de servicio limita la capacidad de utilización de los grados de tubos de copolímero aleatorio de polipropileno en estas aplicaciones. Los grados de tubos de copolímero aleatorio de polipropileno tienen una resistencia a la presión hidrostática relativamente buena a temperaturas elevadas, pero debido a un rendimiento mecánico malo inherente del polipropileno a temperaturas por debajo de 0°C, no se pueden utilizar en aplicaciones en las que se requiere un rendimiento a bajas temperaturas.

35 El principal reto en el desarrollo del grado de polietileno para las aplicaciones descritas anteriormente ha sido encontrar el equilibrio óptimo entre flexibilidad, capacidad de procesamiento y la buena calidad de la superficie de los tubos sin dejar de cumplir los requisitos de la norma DIN 16833 y un buen rendimiento mecánico a bajas temperaturas.

40 El documento WO 03/033586 describe tubos de polietileno fabricados de resinas de copolímero de etileno/1-buteno para aplicaciones de fluidos calientes. Aunque se cumplen los requisitos de la norma DIN 16833, necesita mejorarse el rendimiento mecánico de estos materiales sobre un amplio intervalo de temperaturas.

45 El documento EP 1 927 627 describe tubos de polietileno con una mejor resistencia a altas temperaturas. Las resinas de polietileno se polimerizan en presencia de un catalizador de metaloceno que da lugar a un buen rendimiento mecánico. Sin embargo, debido a la distribución estrecha de pesos moleculares de las resinas, la capacidad de procesamiento y la calidad de la superficie de los tubos son bajas.

50 Existe una necesidad de resinas de polietileno que superen los inconvenientes mencionados anteriormente y que muestren el equilibrio óptimo entre la flexibilidad, la capacidad de procesamiento y una buena calidad de la superficie de los tubos, sin dejar de cumplir los requisitos de la norma DIN 16833 y un buen rendimiento mecánico sobre un amplio intervalo de temperaturas.

Características de la invención

55 La presente invención se basa en el sorprendente hallazgo de que se pueden proporcionar tubos de polietileno con propiedades mecánicas mejoradas, tales como la resistencia a la presión, sobre un amplio intervalo de temperaturas, si están fabricados de una composición de polietileno que comprende, de manera preferente, que consiste en

60 una resina base que es un copolímero de etileno y, como mínimo, dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de tres a doce átomos de carbono, en la que el copolímero de etileno comprende un componente (A) de bajo peso molecular y un componente (B) de alto peso molecular, teniendo el componente (A) de bajo peso molecular un peso molecular promedio en peso más

bajo que el del componente (B) de alto peso molecular,
y aditivos opcionales,

en la que la resina base tiene una densidad de más de 940,0 kg/m³ a igual o menos de 948,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183, y

5 la composición tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de igual o más de 0,3 g/10 min a igual o menos de 1,3 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

Las composiciones de polietileno de la presente invención sorprendentemente tienen un equilibrio óptimo entre 1) el rendimiento de las propiedades mecánicas, de manera preferente, como mínimo, la propiedad de la flexibilidad, tal como el módulo de flexión y el módulo de tracción, 2) las propiedades de la capacidad de procesamiento y de extrusión, así como 3) una buena calidad de la superficie del tubo, sin dejar de cumplir los requisitos de presión hidrostática de la norma DIN 16833, de manera preferente, DIN 16833, tipo II.

La presente invención, por lo tanto, da a conocer

15 una composición de polietileno que comprende, de manera preferente, que consiste en una resina base que es

un copolímero de etileno y, como mínimo, dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de tres a doce átomos de carbono,

20 en la que el copolímero de etileno comprende un componente (A) de bajo peso molecular y un componente (B) de alto peso molecular, teniendo el componente (A) de bajo peso molecular un peso molecular promedio en peso más bajo que el del componente (B) de alto peso molecular,
y aditivos opcionales,

en la que la resina base tiene una densidad de más de 940,0 kg/m³ a igual o menos de 948,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183, y

25 la composición tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de igual o más de 0,3 g/10 min a igual o menos de 1,3 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

La presente invención da a conocer, además, una composición de polietileno que puede obtenerse mediante un procedimiento con múltiples etapas, comprendiendo el procedimiento con múltiples etapas

30 a) polimerizar etileno y un comonómero de alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para obtener un material intermedio,

b) transferir el material intermedio a un reactor de fase gaseosa

35 (i) introducir etileno y un comonómero de alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono diferente del comonómero de alfa-olefina de la etapa a) en el reactor de fase gaseosa

(ii) polimerizar adicionalmente el material intermedio

para obtener una resina base que comprende el material intermedio polimerizado en la etapa a) y un material polimerizado en la etapa b) que tiene un peso molecular promedio en peso mayor que el material intermedio de la etapa a), en la que la resina base tiene una densidad de más de 940,0 kg/m³ a igual o menos de 948,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183,

40 c) extruir la resina base, de manera opcional, en presencia de un aditivo o aditivos adicionales, en una composición de polietileno que tiene un índice de fluidez MFR₅ (5 kg, 190°C) de igual o más de 0,3 g/10 min a igual o menos de 1,3 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

45 En un aspecto adicional, la presente invención da a conocer un artículo que comprende la composición de polietileno, según la presente invención.

En todavía un aspecto adicional, la presente invención se refiere a la utilización de la composición de polietileno, según la presente invención, para la producción de un artículo.

50 De este modo, es preferente que el artículo se refiera a un tubo o a un accesorio para tubos, de manera más preferente, un tubo.

Definiciones

55 Una composición de polietileno, según la presente invención, indica un polímero derivado, como mínimo, de unidades de monómero de etileno al 50% molar y unidades de comonómero adicionales.

Un homopolímero de etileno indica, de este modo, un polímero que consiste esencialmente en unidades de monómero de etileno. Debido a los requisitos de polimerización a gran escala, puede ser posible que el homopolímero de etileno incluya cantidades menores de unidades de comonómero, que, en general, son inferiores al 0,1% molar, de manera preferente, inferiores al 0,05% molar, de la manera más preferente, inferiores al 0,01% molar del homopolímero de etileno.

65 Un copolímero de etileno indica un polímero que consiste en unidades de monómero de etileno y unidades de comonómero en una cantidad, como mínimo, del 0,1% molar. En un copolímero al azar de etileno, las unidades de comonómero están distribuidas al azar en la cadena de polímero.

La expresión "resina base" indica el componente polimérico de la composición.

- 5 El término "diferente" indica que un componente polimérico difiere de otro componente polimérico, como mínimo, en una propiedad medible. Las propiedades adecuadas para la diferenciación de los componentes poliméricos son el peso molecular promedio en peso, el índice de fluidez MFR_2 o MFR_5 , la densidad o el contenido de comonomero.

General

10 Resina base

La resina base es un copolímero de etileno y, como mínimo, dos comonomeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de tres a doce átomos de carbono.

- 15 De manera preferente, los comonomeros de alfa-olefina del copolímero de etileno se seleccionan de alfa-olefinas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, tales como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Son especialmente preferentes el 1-buteno y el 1-hexeno.

- 20 El copolímero de etileno puede comprender, además, otras unidades de comonomeros diferentes de alfa-olefina, tales como dienos, comonomeros polares o comonomeros que contienen silicio. Sin embargo, es preferente que el copolímero de etileno sólo contenga monómeros de alfa-olefina como unidades de comonomero.

- 25 El copolímero de etileno comprende un componente (A) de bajo peso molecular y un componente (B) de alto peso molecular. El componente (A) de bajo peso molecular difiere del componente (B) de alto peso molecular porque tiene un peso molecular promedio en peso inferior.

La resina base consiste en el copolímero de etileno y, como mínimo, dos comonomeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de tres a doce átomos de carbono.

- 30 En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno consiste en el componente (A) de bajo peso molecular y el componente (B) de alto peso molecular.

- 35 En otra realización de la presente invención, el copolímero de etileno puede comprender, además, otros componentes poliméricos diferentes del componente (A) de bajo peso molecular y del componente (B) de alto peso molecular. El componente o componentes poliméricos adicionales se pueden introducir en el copolímero de etileno, la resina base o la composición de polietileno mediante la mezcla o combinación en estado fundido o en una etapa de reacción adicional del procedimiento con múltiples etapas para la producción de la resina base de la composición de polietileno.

- 40 Los componentes (A) y (B) difieren en su peso molecular promedio en peso en que dicho componente (B) tiene un peso molecular promedio en peso más alto que el componente (A). Las diferencias en el peso molecular promedio en peso se pueden observar a partir del índice de fluidez MFR_2 del componente (A) que es mayor que el índice de fluidez MFR_5 de la composición de polietileno.

- 45 El MFR_2 (2,16 kg, 190°C) del componente (A) es igual o mayor que 200 g/10 min, de manera preferente, igual o mayor que 220 g/10 min, de la manera más preferente, igual o mayor que 240 g/10 min.

Además, el MFR_2 (2,16 kg, 190°C) del componente (A) es igual o menor que 400 g/10 min, de manera preferente, igual o menor que 390 g/10 min, más de manera preferente, igual o menor que 380 g/10 min.

- 50 El componente (A) puede ser un homopolímero de etileno. El homopolímero tiene, de manera preferente, una densidad, como mínimo, de 970 kg/m³ y, de manera preferente, de más de 970 kg/m².

- 55 Sin embargo, es preferente que el componente (A) sea un copolímero de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. De manera preferente, los comonomeros de alfa-olefina se seleccionan de alfa-olefinas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, tales como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Son especialmente preferentes 1-buteno y 1-hexeno. El más preferente es 1-buteno.

- 60 La cantidad del comonomero en el componente (A), si está presente, está, de manera preferente, en el intervalo del 0,1% molar al 1,5% molar, de manera más preferente, en el intervalo del 0,2% molar al 1,0% molar, de manera aún más preferente, en el intervalo del 0,3% molar al 0,8% molar y, de la manera más preferente, en el intervalo del 0,4% molar al 0,7% molar.

- 65 El componente (A) de bajo peso molecular tiene, de manera preferente, una densidad igual o mayor que 955 kg/m³.

El componente (A) de bajo peso molecular tiene, de manera preferente, una densidad igual o menor que 965 kg/m³,

de manera más preferente, igual o menor que 963 kg/m^3 y, de la manera más preferente, igual o menor que 962 kg/m^3 .

5 Además, el componente (A), de manera preferente, está presente en la resina base en una cantidad del 37% en peso al 49% en peso, de manera más preferente, del 37,5% en peso al 45% en peso, de manera más preferente, del 37,5% en peso al 43% en peso.

10 El componente (B) de alto peso molecular puede ser un copolímero de etileno y, como mínimo, dos comonómeros de alfa-olefinas diferentes con de 3 a 12 átomos de carbono. En esta realización, el componente (A) de bajo peso molecular es, de manera preferente, un homopolímero de etileno.

15 Sin embargo, es preferente que el componente (B) sea un copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina que se selecciona de unidades de comonómero de alfa-olefina con de 3 a 12 átomos de carbono. En esta realización preferente, el componente (A) de bajo peso molecular es, de manera preferente, un copolímero de etileno, tal como se ha definido anteriormente.

20 De este modo, el comonómero o comonómeros de alfa-olefina utilizados en el copolímero de etileno/alfa-olefina del componente (B) de alto peso molecular, de manera preferente, son diferentes al utilizado o utilizados en el copolímero de etileno/alfa-olefina del componente (A) de bajo peso molecular.

De manera preferente, el comonómero o comonómeros de alfa-olefina del componente (B) se seleccionan de alfa-olefinas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, tales como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Son especialmente preferentes 1-buteno y 1-hexeno y, el más preferente es 1-hexeno.

25 El componente (B) puede comprender, además, otras unidades de comonómeros diferentes de comonómeros de alfa-olefina, tales como dienos, comonómeros polares o comonómeros que contienen silicio. Sin embargo, es preferente que el componente (B) sólo contenga monómeros de alfa-olefina como comonómero.

30 Es especialmente preferente que el componente (B) contenga 1-buteno y/o 1-hexeno como comonómero. El más preferente es 1-hexeno como comonómero para el componente (B).

35 El contenido de unidades derivadas, como mínimo, de un comonómero de alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono en la fracción (B) es, de manera preferente, del 0,3% molar al 1,5% molar, de manera más preferente, del 0,4% molar al 1,4% molar.

Además, el componente (B), de manera preferente, está presente en la resina base en una cantidad del 63% en peso al 51% en peso, de manera más preferente, del 62,5% en peso al 55% en peso y, de la manera más preferente, del 62,5% en peso al 57% en peso.

40 De manera opcional, el copolímero de etileno comprende, además, una fracción de prepolímero. La fracción de prepolímero es, de manera preferente, un homopolímero o copolímero de etileno. La fracción de prepolímero opcional está presente, de manera preferente, en una cantidad del 0% en peso al 5% en peso, de manera más preferente, en una cantidad del 0,2% en peso al 3,5% en peso y, de la manera más preferente, en una cantidad del 0,5% en peso al 2,5% en peso.

45 Con respecto a la cantidad de los diferentes componentes de polietileno (A) y (B) en el copolímero de etileno y las proporciones en peso de los componentes (A) y (B), la fracción de prepolímero opcional se cuenta con respecto a la cantidad y el peso del componente (A).

50 En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno consiste solamente en las fracciones (A) y (B) definidas anteriormente.

55 En otra realización de la presente invención, el copolímero de etileno consiste en las fracciones (A) y (B) y una fracción de prepolímero, tal como se ha definido anteriormente.

De la manera más preferente, la resina base consiste en las fracciones (A) y (B) y la fracción de prepolímero opcional.

60 La resina base tiene, de manera preferente, una densidad igual o mayor que $941,0 \text{ kg/m}^3$, y, dependiendo de la aplicación final, la densidad puede estar, de manera preferente, dentro del intervalo de 942 kg/m^3 a 948 kg/m^3 .

65 El contenido de unidades derivadas, como mínimo, de dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 12 átomos de carbono en la resina base es, de manera preferente, del 0,25% molar al 2,5% molar, de manera más preferente, del 0,30% molar al 2,0% molar, de manera aún más preferente, del 0,4% molar al 1,5% molar, de la manera más preferente, del 0,60% molar al 1,1% molar.

En una realización especialmente preferente, la resina base, según la presente invención, es un copolímero de etileno, como mínimo, con dos, de la manera más preferente, con dos comonómeros de alfa-olefina diferentes que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. El copolímero de etileno comprende, de la manera más preferente, consiste en una fracción (A) de bajo peso molecular y una fracción (B) de alto peso molecular, teniendo el componente (A) de bajo peso molecular un peso molecular promedio en peso más bajo que el componente (B) de alto peso molecular. El componente (A) es, de manera preferente, un copolímero de etileno con un comonómero de alfa-olefina. El componente (B) es, de manera preferente, un copolímero de etileno con un comonómero de alfa-olefina diferente del comonómero de alfa-olefina del componente (A). De manera preferente, los comonómeros de alfa-olefina se seleccionan de alfa-olefinas que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, tales como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Los comonómeros especialmente preferentes en el componente (B) son 1-buteno y 1-hexeno, de la manera más preferente, 1-hexeno. De este modo, el 1-buteno es el comonómero preferente en el componente (A).

Composición de polietileno

Además de la resina base, la composición polimérica puede comprender y, de manera preferente, comprende aditivos habituales para la utilización con poliolefinas, tales como pigmentos (por ejemplo negro de humo o pigmento de color), estabilizantes (por ejemplo, agentes antioxidantes), secuestradores ("scavengers") de metales y/o estabilizantes al UV, agentes antiestáticos y agentes de utilización (tales como agentes coadyuvantes del procesamiento). De manera preferente, la cantidad de estos aditivos es del 10% en peso o menos, de manera más preferente, del 8% en peso o menos, de manera más preferente, del 5% en peso o menos, de la composición (100% en peso).

De manera más preferente, la cantidad de aditivos diferentes del negro de humo es del 0% en peso al 1% en peso, de manera más preferente, del 0,001% en peso al 1,0% en peso.

Parte o la totalidad de los aditivos opcionales y/o pigmento se pueden incorporar a la resina base por el fabricante de resina base durante la producción de la resina base, por ejemplo, durante la etapa de granulación del polvo de resina base obtenido del reactor de polimerización o por el fabricante del artículo durante la etapa de combinación de la composición polimérica.

La composición de polietileno, según la presente invención, tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) igual o mayor que 0,3 g/10 min, de manera preferente, igual o mayor que 0,4 g/10 min y, de la manera más preferente, igual o mayor que 0,44 g/10 min.

Además, la composición de polietileno tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) igual o menor que 1,3 g/10 min, de manera preferente, igual o menor que 1,2 g/10 min y, de la manera más preferente, igual o menor que 1,1 g/10 min.

La composición de polietileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) igual o mayor que 6,0 g/10 min, de manera más preferente, igual o mayor que 7,5 g/10 min y, de la manera más preferente, igual o mayor que 8,0 g/10 min.

Además, la composición de polietileno tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) igual o menor que 25,0 g/10 min, de manera preferente, igual o menor que 24,0 g/10 min y, de la manera más preferente, igual o menor que 22,0 g/10 min.

Es preferente que la resina base tenga valores de MFR₅ (190°C, 5 kg) y de MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) en los mismos intervalos que la composición de polietileno, tal como se ha definido anteriormente

El MFR₅ (190°C, 5 kg) y el MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) se determinan según la norma ISO 1133.

La composición de polietileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una densidad de igual o mayor que 940,0 kg/m³, de manera más preferente, de 942 kg/m³ a 948 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183-1: 2004.

La distribución del peso molecular, que es la proporción del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número, Mw/Mn, de la composición de polietileno es, de manera preferente, de 10 a 25, de manera más preferente, de 11 a 20, de la manera más preferente, de 12 a 20.

La composición de polietileno tiene, de manera preferente, un índice de fluidificación por cizalla SHI_{2,7/210} de 15 a 35, de manera más preferente, un índice de fluidificación por cizalla SHI_{2,7/210} de 18 a 32 y, de la manera más preferente, un índice de fluidificación por cizalla SHI_{2,7/210} de 20 a 30.

El índice de fluidificación por cizalla SHI_{2,7/210} es una medida reológica que indica la amplitud del polímero. De este modo, el SHI se puede modificar, por ejemplo, mediante la variación de las cantidades relativas de material de bajo y

alto peso molecular (mediante la separación de los reactores) y mediante la variación de los pesos moleculares de los respectivos materiales de bajo y alto peso molecular, por ejemplo, mediante la variación de la alimentación del agente de transferencia de cadena.

5 La composición de polietileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una viscosidad compleja a 0,05 rad/s eta* de 20.000 Pa·s a 150.000 Pa·s, de manera más preferente, de 25.000 Pa·s a 100.000 Pa·s y, de la manera más preferente, de 30.000 Pa·s a 80.000 Pa·s.

10 La composición de polietileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una viscosidad compleja a 300 rad/s eta* de 650 Pa·s a 1.250 Pa·s, de manera más preferente, de 700 Pa·s a 1.200 Pa·s y, de la manera más preferente, de 800 Pa·s a 1.150 Pa·s.

15 La composición, según la presente invención, tiene una distribución de peso molecular, que es la proporción del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número, Mw/Mn, de 10 a 20, de manera preferente, de 11,5 a 19 y, de la manera más preferente, de 13 a 18.

20 La composición de polietileno tiene, de manera preferente, un peso molecular promedio en peso Mw de 100.000 g/mol a 250.000 g/mol, de manera preferente, de 120.000 g/mol a 225.000 g/mol y, de la manera más preferente, de 140.000 g/mol a 200.000 g/mol.

25 La resina base multimodal de la presente invención con dos tipos de comonómeros y un equilibrio específico de propiedades entre la densidad y el MFR proporciona propiedades mecánicas muy ventajosas, por ejemplo, para aplicaciones en tubos (expresadas, por ejemplo, como módulo de flexión, módulo de tracción, impacto de Charpy con muescas), propiedades de capacidad de procesamiento, cuando la composición de polietileno se procesa en artículos, de manera preferente, tubos, así como una resistencia deseable con respecto a la presión interna cuando se ensaya utilizando muestras de tubos de la composición de polietileno.

30 Por consiguiente, la composición de la presente invención tiene un módulo de flexión, determinado según la norma ISO 178 a una temperatura de 23°C, igual o menor que 1.000 MPa, de manera preferente, igual o menor que 970 MPa y, de la manera más preferente, igual o menor que 940 MPa. El límite inferior del módulo de tracción a 23°C no es, habitualmente, menor que 600 MPa, de manera preferente, no es menor que 700 MPa.

35 La composición, según la presente invención, tiene un módulo de tracción, determinado según la norma ISO 527-2: 1993 a una temperatura de 23°C, igual o menor que 900 MPa, de manera preferente, igual o menor que 880 MPa y, de la manera más preferente, igual o menor que 860 MPa. El límite inferior del módulo de tracción a 23°C no es, habitualmente, menor que 500 MPa, de manera preferente, no es menor que 600 MPa.

40 La composición de polietileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una resistencia al impacto Charpy con muesca, determinada según la norma ISO 179eA a una temperatura de 23°C, de más de 15 kJ/m³, de manera preferente, como mínimo, de 17 kJ/m³ y, de la manera más preferente, como mínimo, de 18 kJ/m³. El límite superior de la resistencia al impacto Charpy con muesca, habitualmente, no es mayor que 50 kJ/m³.

45 La composición de polietileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una resistencia al impacto Charpy con muesca, determinada según la norma ISO 179eA a una temperatura de -20°C, de más de 6,5 kJ/m³, de manera preferente, como mínimo, de 8,5 kJ/m³, de manera más preferente, como mínimo, de 9,0 kJ/m³ y, de la manera más preferente, como mínimo, de 9,5 kJ/m³. El límite superior de la resistencia al impacto Charpy con muesca, habitualmente, no es mayor que 30 kJ/m³.

50 La composición de polietileno, de manera preferente, consiste en la resina base como el componente o componentes poliméricos, y, de manera opcional, y, de manera preferente, un aditivo o aditivos. Debe entenderse que se pueden añadir un aditivo o aditivos preferentes y opcionales a la composición polimérica en forma de una mezcla madre, es decir, junto con un polímero portador. En dicho caso, el polímero portador no se considera como un componente o componentes poliméricos, sino que se calcula con respecto a la cantidad de aditivo o aditivos.

55 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una composición de polietileno que puede obtenerse mediante un procedimiento con múltiples etapas, comprendiendo el procedimiento con múltiples etapas

a) polimerizar etileno y un comonómero de alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para obtener un material intermedio,

b) transferir el material intermedio a un reactor de fase gaseosa

60 (i) introducir etileno y un comonómero de alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono diferente del comonómero de alfa-olefina de la etapa a) en el reactor de fase gaseosa

(ii) polimerizar adicionalmente el material intermedio

65 para obtener una resina base que comprende el material intermedio polimerizado en la etapa a) y un material polimerizado en la etapa b) que tiene un peso molecular promedio en peso mayor que el material intermedio de la etapa a), en la que la resina base tiene una densidad de más de 940,0 kg/m³ a igual o menos de 948,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183,

c) extruir la resina base, de manera opcional, en presencia de un aditivo o aditivos adicionales, en una composición de polietileno que tiene un índice de fluidez MFR₅ (5 kg, 190°C) de igual o más de 0,3 g/10 min a igual o menos de 1,3 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

5 La resina base y la composición de polietileno que pueden obtenerse mediante el procedimiento con múltiples etapas descrito anteriormente se definen adicionalmente, de manera preferente, mediante las propiedades de la resina base y la composición de polietileno descritas anteriormente.

Artículo

10 En todavía un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un artículo que comprende, de manera preferente, que consiste en la composición de polietileno, tal como se ha descrito anteriormente o a continuación en las reivindicaciones.

15 De este modo, en la realización preferente de la presente invención, el artículo es un tubo o un accesorio para tubos que comprende, de manera preferente, que consiste en la composición de polietileno, tal como se ha descrito anteriormente o a continuación en las reivindicaciones. De la manera más preferente, el artículo es un tubo.

Procedimiento

20 Las composiciones de polietileno de la presente invención se fabrican, en general, mediante un procedimiento con múltiples etapas, es decir, un procedimiento que utiliza, como mínimo, dos reactores, uno para la producción de un componente (A) de menor peso molecular y un segundo para la producción de un componente (B) de mayor peso molecular. Estos reactores se pueden utilizar en paralelo, en cuyo caso los componentes deben mezclarse después de la producción. Más habitualmente, los reactores se utilizan en serie, de manera que los productos de un reactor se utilizan como el material de partida en el siguiente reactor, por ejemplo, se forma un componente en el primer reactor y el segundo se forma en el segundo reactor en presencia del primer componente. De esta manera, los dos componentes se mezclan íntimamente más, ya que uno se forma en presencia del otro.

30 Las reacciones de polimerización utilizadas en cada etapa pueden implicar reacciones convencionales de homopolimerización o copolimerización de etileno, por ejemplo polimerizaciones en fase gaseosa, en fase en suspensión, en fase líquida, utilizando reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores de fase gaseosa, reactores discontinuos y así sucesivamente.

35 La polimerización se puede llevar a cabo de manera continua o de manera discontinua, de manera preferente, la polimerización se lleva a cabo de manera continua.

40 Los procedimientos de dos etapas conocidos son, por ejemplo, procedimientos en fase líquida-fase líquida, procedimientos en fase gaseosa-fase gaseosa y procedimientos en fase gaseosa-fase líquida. Es conocido también que estos procedimientos de dos etapas pueden combinarse, además, con una o más etapas adicionales de polimerización seleccionadas de procedimientos en fase gaseosa, fase en suspensión o fase líquida.

45 Las composiciones de polietileno multimodal de la presente invención se producen, de manera preferente, en un procedimiento con múltiples etapas, en el que se producen polímeros (componentes) de menor peso molecular y de mayor peso molecular en diferentes etapas de polimerización, en cualquier orden.

50 Se puede preparar un componente polimérico de densidad relativamente baja (o fracción de alto peso molecular (HMW)) en la primera etapa de polimerización y el componente polimérico de densidad relativamente alta (o fracción de bajo peso molecular (LMW)) en la segunda etapa de polimerización. Esto puede denominarse como el modo inverso. De manera alternativa, el componente polimérico de bajo peso molecular se puede preparar en la primera etapa de polimerización y el componente polimérico de alto peso molecular alto en la segunda etapa de polimerización. Esto puede denominarse como el modo normal y es preferente.

55 Un procedimiento de dos etapas puede ser, por ejemplo, un procedimiento en suspensión-suspensión o un procedimiento en fase gaseosa-fase gaseosa, de manera particularmente preferente, un procedimiento en suspensión-fase gaseosa. De manera opcional, el procedimiento, según la presente invención, puede comprender una o dos etapas de polimerización adicionales.

60 Las etapas en suspensión y en fase gaseosa se pueden llevar a cabo utilizando cualquier reactor convencional conocido en la técnica. Una polimerización en fase de suspensión puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un reactor de tanque agitado de forma continua; un reactor de tanque agitado que trabaja de forma discontinua o un reactor de bucle. De manera preferente, la polimerización en fase de suspensión se lleva a cabo en un reactor de bucle. En dichos reactores, la suspensión se hace circular con una alta velocidad a lo largo de un tubo cerrado mediante la utilización de una bomba de circulación. Los reactores de bucle, en general, son conocidos en la técnica y se proporcionan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

- La expresión "reactor de fase gaseosa" abarca cualquier reactor de lecho fluidizado, reactor de lecho fluidizado rápido, reactor de lecho fijo con mezcla mecánica o reactores de fase gaseosa que tienen dos zonas separadas, por ejemplo una zona de lecho fluidizado en combinación con una zona de lecho fijo. De manera preferente, el reactor de fase gaseosa para la segunda etapa de polimerización es un reactor de lecho fluidizado.
- Los procedimientos en fase en suspensión y en fase gaseosa son bien conocidos y se describen en la técnica anterior.
- En una realización preferente de la presente invención, el componente de bajo peso molecular (LMW) se produce en primer lugar y el componente de alto peso molecular (HMW) se produce en presencia del componente de LMW. En este caso, el componente de LMW es el primer componente de polietileno (A) y el componente de HMW es el segundo componente de polietileno (B).
- La polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas. El catalizador puede ser cualquier catalizador que sea capaz de producir el polímero de etileno deseado. Los catalizadores adecuados son, entre otros, catalizadores de Ziegler-Natta a base de un metal de transición, tal como titanio, zirconio y/o vanadio o catalizadores de metaloceno o catalizadores de metales de transición tardíos. En especial, los catalizadores de Ziegler-Natta y de metaloceno son útiles, ya que pueden producir polímeros dentro de un amplio intervalo de pesos moleculares con una alta productividad.
- Los catalizadores de Ziegler-Natta adecuados contienen, de manera preferente, un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio soportados 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.
- El tamaño promedio de partícula del soporte de sílice puede ser, habitualmente, de 10 μm a 100 μm . Sin embargo, resulta que se pueden obtener ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño promedio de partícula de 15 μm a 30 μm , de manera preferente, de 18 μm a 25 μm . De manera alternativa, el soporte puede tener un tamaño promedio de partícula de 30 μm a 80 μm , de manera preferente, de 30 μm a 50 μm .
- El compuesto de magnesio es un producto de reacción de un dialquilmagnesio y un alcohol. El alcohol es 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 dos grupos alquilo, que pueden ser el mismo o diferentes. El butil-octilmagnesio es un ejemplo de los dialquil magnesio preferentes.
- El compuesto de aluminio es alquilaluminio que contiene cloro. Los compuestos especialmente preferentes son los dicloruros de alquilaluminio y sesquicloruros de alquilaluminio.
- El compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno, de manera preferente, un compuesto de titanio que contiene cloro. Un compuesto de titanio especialmente preferente es tetracloruro de titanio.
- El catalizador se puede preparar poniendo en contacto, de forma secuencial, el portador con los compuestos mencionados anteriormente, tal como se ha descrito en los documentos EP 688794 o WO 99/51646. De manera alternativa, se puede preparar preparando en primer lugar una solución de los componentes y, a continuación, poniendo en contacto la solución con un portador, tal como se ha descrito en el documento WO 01/55230.
- Otro grupo de catalizadores de Ziegler-Natta adecuados contiene un compuesto de titanio junto con un compuesto haluro de magnesio que actúa como soporte. De este modo, el catalizador contiene un compuesto de titanio sobre un dihaluro de magnesio, tal como dicloruro de magnesio. Dichos catalizadores se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos WO 2005/118655 y EP 810235.
- El catalizador de Ziegler-Natta se utiliza junto con un activador. Los activadores adecuados son compuestos de alquil metal y, en especial, compuestos de alquil aluminio. Entre estos compuestos se incluyen haluros de alquilaluminio, tales como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y similares. También se incluyen compuestos de trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio. Además, se incluyen oxocompuestos de alquilaluminio, tales como metilaluminioxano (MAO), hexaisobutilaluminioxano (HIBAO) y tetraisobutilaluminioxano (TIBAO). También se pueden utilizar otros compuestos de alquil aluminio, tales como isoprenilaluminio. Los activadores especialmente preferentes son trialquilaluminios, de los que se utilizan particularmente el trietilaluminio, trimetilaluminio y triisobutilaluminio.
- La cantidad en la que se utiliza el activador depende del catalizador y activador específicos. Habitualmente, se utiliza trietilaluminio en una cantidad, de manera que la proporción molar de aluminio con respecto al metal de transición,

tal como Al/Ti, es de 1 a 1.000, de manera preferente, de 3 a 100.

El sistema catalizador se puede introducir en cualquier etapa de polimerización, pero, de manera preferente, se introduce en la primera etapa de polimerización. De la manera más preferente, el sistema catalizador solamente se introduce en la primera etapa de polimerización. El catalizador puede transferirse 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. Es especialmente preferente utilizar aceite que tiene una viscosidad de 20 a 1.500 mPa*s como diluyente, tal como se da a conocer en el documento WO-A-2006/063771. También es posible mezclar el catalizador con una mezcla viscosa de grasa y aceite e introducir la pasta resultante en la zona de polimerización. Aún más, es posible dejar que el catalizador sedimente e introducir porciones de lodo del catalizador obtenido de este modo en la zona de polimerización de una manera descrita, por ejemplo, en el documento EP-A- 428 054.

El producto final resultante consiste en una mezcla íntima de los polímeros de los reactores, formando las diferentes curvas de distribución de pesos moleculares de estos polímeros juntos una curva de distribución de pesos moleculares con un máximo ancho o varios máximos, es decir el producto final es una mezcla de polímeros multimodales.

Es preferente que la composición de polietileno multimodal, según la presente invención, sea una mezcla de polietileno bimodal que consiste en los componentes poliméricos (A) y (B), que comprende, de manera opcional, además, una fracción pequeña de prepolimerización. También es preferente que esta mezcla de polímero bimodal se produzca mediante polimerización, tal como se ha descrito anteriormente, en diferentes condiciones de polimerización en dos o más reactores de polimerización conectados en serie. Debido a la flexibilidad con respecto a las condiciones de reacción obtenidas de este modo, lo más preferente es que la polimerización se lleve a cabo en una combinación de reactor de bucle/reactor de fase gaseosa.

De manera preferente, las condiciones de polimerización en el procedimiento preferente de dos etapas se eligen de manera que el polímero comparativamente de bajo peso molecular que tiene un contenido de comonomero se produzca en una etapa, de manera preferente, la primera etapa, debido a un alto contenido de agente de transferencia de cadena (gas hidrógeno), mientras que el polímero de alto peso molecular que tiene un contenido de comonomero se produzca en otra etapa, de manera preferente, la segunda etapa. Sin embargo, el orden de estas etapas puede estar invertido.

En la realización preferente de la polimerización en un reactor de bucle seguido de un reactor de fase gaseosa, la temperatura de polimerización en el reactor de bucle es, de manera preferente, de 65°C a 115°C, de manera más preferente, de 70°C a 100°C y, de la manera más preferente, de 80°C a 90°C, y la temperatura en el reactor de fase gaseosa, de manera preferente, es de 70°C a 105°C, de manera más preferente, de 75°C a 100°C y, de la manera más preferente, de 82°C a 97°C. La presión en el reactor de bucle es habitualmente de 1 bar a 150 bar, de manera preferente, de 1 bar a 100 bar y la presión en el reactor de fase gaseosa es habitualmente, como mínimo, de 10 bar, de manera preferente, como mínimo, de 15 bar, pero, habitualmente, no superior a 30 bar, de manera preferente, no superior a 25 bar.

La polimerización en el reactor de fase en suspensión tiene lugar habitualmente en un diluyente inerte, habitualmente un diluyente de hidrocarburo que se selecciona de un grupo que comprende hidrocarburos C₃ a C₈, tales como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, hexanos, tales como n-hexano, heptanos, octanos, etc., 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 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 la fase fluida de la suspensión en el reactor de fase en suspensión puede ser del 0,5% molar al 50% molar, de manera preferente, del 1% molar al 20% molar y, en particular, del 2% molar al 10% molar.

En una realización preferente de un reactor de fase gaseosa, la polimerización tiene lugar en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, en el que una olefina se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización en una corriente de gas en movimiento 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. El lecho del polímero se fluidiza con la ayuda de un gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, si correspondiera, el comonomero o comonomeros, si correspondiera, los controladores de crecimiento de la cadena o los agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno, y, si correspondiera, un gas inerte.

También se puede introducir un agente o agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa, si es necesario. Los agentes antiestáticos adecuados y los procedimientos para utilizarlos 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.

5 El procedimiento de polimerización puede comprender, además, una etapa de prepolimerización que precede a las etapas de polimerización. El propósito de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero 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 y/o modificar las propiedades del polímero final. La etapa de prepolimerización se puede llevar a cabo en fase en suspensión o en fase gaseosa. De manera preferente, la prepolimerización se lleva a cabo en suspensión.

10 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, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, y así sucesivamente, 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 propano.

15 La temperatura en la etapa de prepolimerización es habitualmente de 0°C a 90°C, de manera preferente, de 20°C a 80°C y, 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.

20 Según se requiera, se añade a los reactores un agente de transferencia de cadena, de manera preferente, hidrógeno y, de manera preferente, se añaden al reactor de 200 moles a 500 moles de H₂/kmol de etileno cuando el componente de LMW se produce en este reactor, y se añaden de 0 moles a 100 moles de H₂/kmol de etileno al reactor de fase gaseosa cuando este reactor produce el componente de HMW.

25 Las condiciones de polimerización, así como las corrientes de alimentación y el tiempo de residencia en los reactores, se adaptan, de manera preferente, de manera que se produzca una resina base, tal como se ha descrito anteriormente o en las reivindicaciones a continuación.

30 De manera opcional, se pueden añadir aditivos u otros componentes poliméricos a la composición durante la etapa de combinación en la cantidad descrita anteriormente. De manera preferente, la composición de polietileno de la presente invención obtenida del reactor se combina en el extrusor junto con aditivos de una manera conocida en la técnica.

35 La composición de la presente invención, de manera preferente, si se produce en un procedimiento que comprende una etapa de combinación, en la que la composición, es decir la mezcla, que habitualmente se obtiene como un polvo de resina base de poliolefina del reactor, se extruye en un extrusor y, a continuación, se granula en gránulos de polímero de una manera conocida en la técnica. El extrusor puede ser, por ejemplo, cualquier extrusor utilizado convencionalmente. Como ejemplo de un extrusor para la etapa de combinación de la presente invención se pueden mencionar los suministrados por Japan Steel Works, Kobe Steel o Farrel-Pomini, por ejemplo JSW 460P o JSW CIM90P.

Utilización

45 Además, la presente invención se refiere a un artículo, de manera preferente, un tubo y a la utilización de dicha composición de polietileno para la producción de un artículo, de manera preferente, un tubo o un accesorio para tubos, de la manera más preferente, un tubo.

50 Los tubos se pueden fabricar a partir de la composición de polietileno, según la presente invención, según los procedimientos conocidos en la técnica. De este modo, según un procedimiento preferente, la composición de polietileno se extruye a través de una boquilla anular hasta un diámetro interno deseado, después de lo cual se enfría la composición de polietileno.

55 El extrusor de tubos funciona, de manera preferente, a una temperatura relativamente baja y, por lo tanto, debe evitarse una acumulación excesiva de calor. Son preferentes extrusores que tienen una proporción de longitud con respecto a diámetro L/D elevada superior a 15, de manera preferente, como mínimo, de 20 y, en particular, como mínimo, de 25. Los extrusores modernos normalmente tienen una proporción L/D de aproximadamente 30 a 35.

60 La masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla anular, que puede estar dispuesta como una configuración de alimentación por el extremo o una configuración de alimentación lateral. Las boquillas de alimentación lateral a menudo están montadas con su eje paralelo al del extrusor, lo que requiere un giro en ángulo recto en la conexión al extrusor. La ventaja de las boquillas de alimentación lateral es que el mandril se puede extender a través de la boquilla y esto permite, por ejemplo, un fácil acceso para canalizar el agua de enfriamiento al mandril.

65 Después de que la masa fundida plástica sale de la boquilla, se calibra al diámetro correcto. En un procedimiento, el material extruido se dirige a un tubo metálico (manga de calibración). El interior del material extruido se presuriza, de

manera que se presiona el plástico contra la pared del tubo.

5 Según otro procedimiento, el material extruido que sale de la boquilla se dirige a un tubo que tiene una sección perforada en el centro. Se hace un ligero vacío a través de la perforación para mantener el tubo contra las paredes de la cámara de encolado.

Después del encolado, el tubo se enfría, habitualmente en un baño de agua que tiene una longitud de aproximadamente 5 metros o más.

10 Los accesorios se pueden fabricar mediante procedimientos de moldeo convencionales, tales como procedimientos de moldeo por inyección, que son bien conocidos para un experto en la materia.

EJEMPLOS

15 1. Definiciones

a) *Índice de fluidez*

20 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 capacidad de fluidez y, por consiguiente, la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es 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 índice de fluidez) indica la proporción de los índices de fluidez a diferentes cargas. De este modo, FRR_{21/5} indica el valor de MFR₂₁/MFR₅.

b) *Densidad*

30 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 2007) y se indica en kg/m³.

c) *Contenido de comonomero*

35 Se utilizó resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros.

40 Se registraron espectros de ¹³C{¹H} RMN cuantitativos en estado fundido utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funcionaba a 500,13 MHz y 125,76 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando una cabeza de sonda de giro con ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizada a 150°C utilizando nitrógeno gaseoso para todas las partes neumáticas. Se empaquetaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor de MAS de óxido de zirconio con un diámetro externo de 7 mm y se hizo girar a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta sensibilidad necesaria para una rápida identificación y una cuantificación precisa {[1], [2], [6]}. Se utilizó una excitación de un único pulso estándar utilizando el NOE de transición con retrasos de relajación cortos de 3 s {[1], [3]} y el esquema de desacoplamiento RSHEPT {[4], [5]}. Se adquirieron un total de 1.024 (1k) transiciones por espectro. Todos los desplazamientos químicos se refieren internamente a la señal principal de metileno (δ+) a 30,00 ppm {[9]}.

50 Se observaron señales características que correspondían a la incorporación de 1-hexeno {[9]} y todos los contenidos se calcularon con respecto a todos los demás monómeros presentes en el polímero.

$$H = I_{B4}$$

55 Sin observarse otras señales indicativas de otras secuencias de comonomero, es decir, la incorporación consecutiva de comonomeros, el contenido total de comonomero de 1-hexeno se calculó basándose únicamente en la cantidad de secuencias aisladas de 1-hexeno:

$$H_{\text{total}} = H$$

60 Se observaron señales características resultantes de grupos terminales saturados. El contenido de dichos grupos terminales saturados se cuantificó utilizando el promedio de la integral de las señales a 22,84 ppm y 32,23 ppm asignados a los sitios 2s y 3s, respectivamente:

$$S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

65 El contenido relativo de etileno se cuantificó utilizando la integral de las señales principales de metileno (δ+) a 30,00 ppm:

$$E = (1/2) \cdot I_{\delta+}$$

El contenido total de comonomero de etileno se calculó basándose en las señales principales de metileno y teniendo en cuenta las unidades de etileno presentes en otras secuencias de comonomero observadas o grupos terminales:

$$E_{\text{total}} = E + (5/2) \cdot B + (3/2) \cdot S$$

La fracción molar total de 1-hexeno en el polímero se calculó, a continuación, de la siguiente manera:

$$fH = (H_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

La incorporación total de comonomero de 1-hexeno en porcentaje molar se calculó a partir de la fracción molar de la manera habitual:

$$H [\% \text{ molar}] = 100 \cdot fH$$

La incorporación total de comonomero de 1-hexeno en porcentaje en peso se calculó a partir de la fracción molar de la manera estándar:

$$H [\% \text{ en peso}] = 100 \cdot (fH \cdot 84,16) / (fH \cdot 84,16 + ((1 - fH) \cdot 28,05))$$

[1] Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207: 382.

[2] Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 2128.

[3] Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004; 37: 813.

[4] Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Reson.* 2005, 176, 239.

[5] Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P., *Mag. Res. in Chem.* 2007, 45, S1, S198.

[6] Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373.

[7] Zhou, Z., Muemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., *J. Mag. Reson.* 2007, 187, 225.

[8] Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128.

[9] J. Randall, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1989, C29, 201.

d) Mediciones de cizalla dinámica (mediciones de barrido de frecuencias)

La caracterización de las masas fundidas de polímero mediante mediciones de cizalla dinámica cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional de tensión controlada Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm. Las mediciones se llevaron a cabo en placas moldeadas por compresión utilizando una atmósfera de nitrógeno y estableciendo una tensión en el régimen viscoelástico lineal. Los ensayos de corte oscilatorio se realizaron a 190°C aplicando un intervalo de frecuencias entre 0,0154 y 500 rad/s y estableciendo un espacio de 1,2 mm.

En un experimento de cizalla dinámica, la sonda se somete a una deformación homogénea a una deformación o tensión por cizalla variable sinusoidal (modo controlado de deformación y tensión, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la sonda se somete a una deformación sinusoidal que se puede expresar mediante:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de la tensión sinusoidal resultante puede indicarse mediante

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

en la que σ_0 y γ_0 son las amplitudes de tensión y deformación, respectivamente; ω es la frecuencia angular; δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdida entre la deformación aplicada y la respuesta de la tensión); t es el tiempo

Los resultados del ensayo dinámico se expresan habitualmente mediante varias funciones reológicas diferentes, a saber, el módulo de almacenamiento por cizalla, G' , el módulo de pérdida por cizalla, G'' , el módulo de cizalla compleja, G^* , la viscosidad de cizalla compleja, η^* , la viscosidad de cizalla dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad de cizalla compleja η'' y la tangente de pérdida, $\tan \eta$, que se pueden expresar de la siguiente

manera:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin\delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa}\cdot\text{s]} \quad (8)$$

Además de las funciones reológicas mencionadas anteriormente, también se pueden determinar otros parámetros reológicos, tales como el llamado índice de elasticidad $EI(x)$. El índice de elasticidad $EI(x)$ es el valor del módulo de almacenamiento, G' , determinado para un valor del módulo de pérdida, G'' de x kPa y puede describirse mediante la ecuación (9).

$$EI(x) = G' \text{ for } (G'' = x \text{ kPa}) \text{ [Pa]} \quad (9)$$

Por ejemplo, el $EI(5 \text{ kPa})$ se define por el valor del módulo de almacenamiento G' , determinado para un valor de G'' igual a 5 kPa.

La determinación de los llamados índices de fluidificación por cizalla se realiza tal como se describe en la ecuación 10.

$$SHI(x/y) = \frac{\text{Eta}^* \text{ para } (G'' = x \text{ kPa})}{\text{Eta}^* \text{ para } (G'' = y \text{ kPa})} \text{ [Pa]} \quad (10)$$

Por ejemplo, el $SHI_{(2,7/210)}$ se define mediante el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinado para un valor de G^* igual a 2,7 kPa, dividido por el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinada para un valor de G^* igual a 210 kPa.

Los valores del módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω).

De este modo, por ejemplo, se utiliza $\eta^*_{300 \text{ rad/s}}$ ($\text{eta}^*_{300 \text{ rad/s}}$) como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 300 rad/s y se utiliza $\eta^*_{0,05 \text{ rad/s}}$ ($\text{eta}^*_{0,05 \text{ rad/s}}$) como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 0,05 rad/s

Los valores se determinan mediante un procedimiento de interpolación de un solo punto, tal como se define por el software Rheoplus. En situaciones para las que no se alcanza experimentalmente un valor G^* determinado, el valor se determina mediante una extrapolación utilizando el mismo procedimiento que antes. En ambos casos (interpolación o extrapolación), se aplicaron las opciones de Rheoplus "Interpolate y-values to x-values from parameter" ("Interpolación de los valores de y a los valores de x del parámetro") y "logarithmic interpolation type" ("tipo de interpolación logarítmica").

Referencias:

[1] "Rheological characterization of polyethylene fractions", Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11ª (1992), 1, 360-362
 [2] "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995).
 [3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Volumen 70, No. 3, pág. 701-754, 1998.

e) *Peso molecular*

Se determinaron los pesos moleculares promedio (M_z , M_w y M_n), la distribución de pesos moleculares (MWD) y su amplitud, descritos por 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) mediante cromatografía de permeación en gel (CPG), según las normas ISO 16014-4: 2003 y ASTM D 6474-99 utilizando las siguientes fórmulas:

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

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

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

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

15 Se utilizó un instrumento de CPG PolymerChar, equipado con detector de infrarrojos (IR) con 3 columnas Olexis y 1 columna Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 160°C y con un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró utilizando una 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 tal como se describen por la norma ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5,0-9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE a 160°C bajo agitación continua suave en el autoinyector de muestras del instrumento de CPG.

f) *Módulo de flexión*

25 El módulo de flexión se determinó según la norma ISO 178. Se prepararon muestras de ensayo que tenían una dimensión de 80 x 10 x 4,0 mm³ (longitud x anchura x grosor) mediante moldeo por inyección según la norma EN ISO 1873-2. La longitud del tramo entre los soportes fue de 64 mm, la velocidad de ensayo fue 2 mm/min y la fuerza fue de 100 N.

30 g) *Módulo de tracción (23°C)*

35 Como medida de la rigidez, se midió el módulo de tracción (módulo E) de las composiciones a 23°C en muestras moldeadas por compresión, según la norma ISO 527-2: 1993. Las muestras (tipo 1B) se cortaron a partir de placas de 4 mm de grosor preparadas mediante moldeo por compresión, según la norma ISO 293: 2004, utilizando las condiciones definidas en el capítulo 3.3 de la norma ISO 1872-2: 2007. El módulo se midió a una velocidad de 1 mm/min.

h) *Propiedades de tracción (23°C)*

40 La resistencia a la tracción, incluyendo la fuerza de tracción en el límite elástico, la deformación en el límite elástico y el alargamiento a la rotura (es decir, la deformación por tracción a la rotura), se mide según la norma ISO 527-1 (velocidad de la cruceta de 50 mm/min) a una temperatura de 23°C.

45 i) *Resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca*

50 La resistencia al impacto de tipo Charpy se determinó según la norma ISO 179/1eA: 2000 sobre muestras con muescas en forma de V de 80*10*4 mm³ a 23°C (resistencia al impacto de tipo Charpy (23°C)) y a -20°C (resistencia al impacto de tipo Charpy (-20°C)). Las muestras se cortaron a partir de placas de 4 mm de grosor preparadas mediante moldeo por compresión, según la norma ISO 293: 2004, utilizando las condiciones definidas en el capítulo 3.3 de la norma ISO 1872-2: 2007.

j) *Ensayo de presión sobre tubos sin muesca (PT); resistencia a la presión interna*

55 La resistencia a la presión interna se ha determinado en un ensayo de presión, en el que el ensayo de presión sobre tubos de SDR 11 de 32 mm sin muescas que tenían una longitud de 450 mm se lleva a cabo en un medio con agua en el interior y agua en el exterior o en un medio con agua en el interior y aire en el exterior (tal como se especifica en la tabla 3), según la norma ISO 1167-1: 2006. Se utilizaron tapones de tipo A en los extremos. El tiempo hasta la

rotura se determina en horas. Se aplicaron las condiciones que se proporcionan en la tabla 3.

2. Ejemplos

5 a) Preparación del catalizador

Preparación del complejo:

10 Se añadieron 87 kg de tolueno al reactor. A continuación, también se añadieron 45,5 kg de BOMAG-A en heptanos al reactor. A continuación, se introdujeron 161 kg de 2-etil-1-hexanol al 99,8% en el reactor a un caudal de 24-40 kg/h. La proporción molar entre BOMAG-A y 2-etil-1-hexanol fue de 1:1,83.

Preparación del componente de catalizador sólido:

15 Se cargaron 275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, que tenía un tamaño promedio de partícula de 20 μm) activado a 600°C en nitrógeno en un reactor para la preparación del catalizador. A continuación, se añadieron 411 kg de EADC al 20% (2,0 mmol/g de sílice) diluido en 555 litros de pentano al reactor a temperatura ambiente durante una hora. A continuación, la temperatura se incrementó hasta 35°C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50°C durante 8,5 horas. A continuación, se añadieron 655 kg del complejo preparado, tal como se ha descrito anteriormente (2 mmol de Mg/g de sílice) a 23°C durante diez minutos. Se añadieron 86 kg de pentano al reactor a 22°C durante 10 minutos. La suspensión se agitó durante 8 horas a 50°C. Finalmente, se añadieron 52 kg de TiCl_4 durante 0,5 horas a 45°C. La suspensión se agitó a 40°C durante cinco horas. A continuación, el catalizador se secó mediante purga con nitrógeno.

25 b) Polimerización del ejemplo de la invención E1

Se puso a funcionar un reactor de bucle que tenía un volumen de 500 dm^3 a 85°C y 59 bar de presión. Para la producción de un componente de copolímero de etileno y 1-buteno etileno, se introdujeron 1-buteno como comonomero e hidrógeno en el reactor en las proporciones, tal como se describen en la tabla 1. Además, el catalizador preparado, tal como se ha descrito anteriormente, se introdujo en el reactor junto con el cocatalizador de trietilaluminio en las cantidades, tal como se describen en la tabla 1. La velocidad de polimerización fue de 35 kg/h y las condiciones en el reactor se muestran en la tabla 1.

35 La suspensión de polímero se extrajo del reactor de bucle y se transfirió a un recipiente de vaporización instantánea que funcionaba a 3 bar de presión y 70°C de temperatura, en el que los hidrocarburos se eliminaron sustancialmente del polímero. A continuación, se introdujo el polímero en un reactor en fase gaseosa que funcionaba a una temperatura de 85°C y una presión de 20 bar. Además, se introdujeron etileno, 1-hexeno, nitrógeno como gas inerte e hidrógeno en el reactor, mediante lo cual la proporción molar de 1-hexeno con respecto a etileno y la proporción molar de hidrógeno con respecto a etileno, así como la distribución de la producción, los índices de fluidez y la densidad de los polímeros de E1 extraídos del reactor de fase gaseosa se indican en la tabla 1. La velocidad de polimerización fue de aproximadamente 54 kg/h. Las condiciones se muestran en la tabla 1.

45 El polímero resultante se purgó con nitrógeno (aproximadamente 50 kg/h) durante una hora, se estabilizó con 6.000 ppm de un paquete estabilizante que contenía estearato de Ca al 10% en peso, Irganox 1010 al 10% en peso, Irgafos 168 al 20% en peso, Irganox MD 1024 al 20% en peso e Irganox 1330 al 40% en peso, a continuación, se extruyó en gránulos en un extrusor de doble husillo contrarrotatorio CIM90P (fabricado por Japan Steel Works).

c) Ejemplos de la invención E12-E15 y ejemplos comparativos EC1-EC3

50 Los ejemplos de la presente invención E12-E15 y los ejemplos comparativos EC1-EC3 se polimerizaron utilizando los mismos componentes de catalizador y cocatalizador y la misma configuración de reactor que en el ejemplo de la presente invención E1. Las condiciones de polimerización y la alimentación en los diferentes reactores se muestran en la tabla 1. Para el ejemplo comparativo EC1, se polimerizó un componente de homopolímero de etileno en lugar de un componente de copolímero de 1-buteno-etileno en el reactor de bucle. Las resinas base resultantes de los ejemplos de la presente invención E12-E15 y de los ejemplos comparativos EC1-EC3 se trataron y combinaron como en el ejemplo de la presente invención E1.

d) Preparación del tubo

60 Las composiciones combinadas de los ejemplos de la presente invención E1-E15 y de los ejemplos comparativos EC1-EC3 se extruyeron en tubos SDR 11 para los ensayos de resistencia a la presión en un extrusor Battenfeld 1-60-35-B a una velocidad del husillo de aproximadamente 200 rpm y las condiciones, tal como se indican en la tabla 2. El perfil de temperatura en cada zona del cilindro fue de 220/215/210/210/210°C.

65 Los resultados de los ensayos de presión se muestran en la tabla 3. Para cada condición en el ensayo de presión se ensayó un tubo.

ES 2 660 121 T3

Tabla 1: Condiciones de polimerización

	EI1	EI2	EI3	EI4	EI5	EC1	EC2	EC3
Bucle:								
Temperatura [°C]	85	85	85	85	85	85	85	85
Presión [bar]	59	59	59	59	59	59	59	59
H ₂ /C ₂ [mol/kmol]	340	310	320	310	320	380	340	320
C ₄ /C ₂ [mol/kmol]	288	259	262	275	444	0	305	286
Concentración de C ₂ [% molar]	4,4	4,0	3,8	3,7	3,5	4,0	4,1	4,4
Alimentación de catalizador [g/h]	9,4	9,5	11,2	9,3	10,7	19,9	9,7	8,7
Alimentación de cocatalizador [g/h]	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	11,5	6,7	6,0
Velocidad de producción [kg/h]	35	35	35	35	36	35	35	35
Distribución [% en peso]	39	39	40	40	40	39	40	40
MFR ₂ [g/10 min]	297	276	251	276	363	273	304	243
Densidad [kg/m ³]	960,2	959,7	960,3	959,3	956,5	>970	959,6	959,7
Fase gaseosa:								
Temperatura [°C]	85	85	85	85	85	85	85	85
Presión [bar]	20	20	20	20	20	20	20	20
H ₂ /C ₂	36	16	32	24	25	32	37	47
C ₆ /C ₂ [mol/kmol]	28	55	64	64	54	41	12	23
Concentración de C ₂ [% molar]	19	18	16	15	17	9	15	18
Velocidad de producción [kg/h]	54	54	53	53	54	54	53	52
Distribución [% en peso]	61	61	60	60	60	61	60	60
Densidad [kg/m ³]	947	941	941	941	941	944	950	949
Propiedades de la composición:								
Densidad [kg/m ³]	947,0	941,4	941,8	941,0	941,3	944,9	950,1	949,1
MFR ₅ [g/10 min]	0,61	0,45	1,13	0,77	0,63	0,78	0,55	0,96
MFR ₂₁ [g/10 min]	11,0	8,7	21,0	14,7	12,2	14,4	10,0	17,0
FRR _{21/5}	18,0	19,3	18,6	19,1	19,4	18,5	18,2	17,7
Mw [kg/mol]	169	190	149	162	169	158	171	151
MWD (Mw/Mn)	15,4	17,1	14,0	14,9	14,7	17,2	16,5	13,8
Eta (0,05 rad/s) [Pa·s]	53100	78300	33300	46600	53600	44300	58600	36200
Eta (300 rad/s) [Pa·s]	1050	1130	890	970	1010	670	1080	950
SHI _{2,7/210}	22,2	27,6	21,3	24,2	23,7	22,0	22,5	19,8
Contenido de C ₄ [% molar]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0	0,2	0,2
Contenido de C ₆ [% molar]	0,3	0,6	0,8	0,7	0,6	0,6	0,1	0,2
Módulo de flexión [MPa]	929	789	781	758	775	927	1050	1000
Módulo de tracción [MPa]	851	692	692	681	699	873	911	910
Resistencia a la tracción [MPa]	28,1	29,5	30,3	29,5	29,7	31,9	25,1	24,1
Alargamiento a la rotura	>700	>700	>700	>700	>700	693	560	550
Charpy NIS (23°C) [kJ/m ²]	19,5	37,2	34,2	31,5	28,7	32,7	16,5	15,0
Charpy NIS (-20°C) [kJ/m ²]	10,2	17,4	9,9	9,5	10,2	12,4	9,6	7,3

5 Tabla 2: Extrusión de tubos

	EI1	EI2	EI3	EI4	EI5	EC1	EC2	EC3
Par de torsión [%]	76	74	68	70	72	73	76	73
Presión de la masa fundida [bar]	230	234	186	206	217	212	240	202
Temperatura de la masa fundida [°C]	223	226	221	222	226	222	220	218
Calidad del tubo	Buena	Buena	Buena	Buena	Babeo de la boquilla	Buena	Buena	Buena

ES 2 660 121 T3

Tabla 3: Ensayo de presión

	Temperatura [°C]	Tensión circunferencial [MPa]	Tiempo hasta la rotura [h]	Modo de rotura
E11	20*	11,82	197	D
		11,33	>907	n.d.
	70*	6,59	164	D
		6,50	>907	n.d.
	95*	4,29	>883	n.d.
		4,20	>883	n.d.
110**	3,00	95	D	
	2,90	>883	n.d.	
E12	20*	11,83	44	D
		11,28	71	D
	70*	6,58	1,1	D
		6,47	1,3	D
	95*	4,34	5,2	D
		4,21	3,3	D
110**	3,00	122	D	
	2,90	13	D	
E13	20*	11,80	18	D
		11,29	139	D
	70*	6,60	0,7	D
		6,49	5,3	D
	95*	4,31	1,6	D
		4,19	4,5	D
110**	3,01	0,6	D	
	2,89	2,1	D	
E14	20*	11,77	44	D
		11,32	74	D
	70*	6,60	0,5	D
		6,51	0,5	D
	95*	4,28	1,3	D
		4,21	2,1	D
110**	3,00	1,6	D	
	2,90	1,6	D	
E15	20*	11,83	43	D
		11,32	123	D
	70*	6,60	0,9	D
		6,49	1,4	D
	95*	4,30	2,4	D
		4,20	27	D
110**	3,00	4,4	D	
	2,90	19	D	
EC1	20*	11,80	253	D
		11,30	>355	n.d.
	70*	6,61	8,8	D
		6,49	146	D
	95*	4,30	40	D
		4,19	>355	n.d.
110**	2,99	59	D	
	2,90	>355	n.d.	
EC2	20*	11,37	>1243	n.d.
		11,28	>1243	n.d.
	70*	6,58	571	B
		6,49	648	B
	95*	4,39	140	B
		4,30	92	B
110**	3,09	144	B	
	3,00	72	B	
EC3	20*	11,80	>427	n.d.
		11,32	>427	n.d.
	70*	6,60	>427	n.d.
		6,49	>427	n.d.

ES 2 660 121 T3

	Temperatura [°C]	Tensión circunferencial [MPa]	Tiempo hasta la rotura [h]	Modo de rotura
	95*	4,40	214	B
		4,22	238	B
	110**	2,99	319	B
		2,92	>406	n.d.

“más de” en el tiempo hasta la rotura (por ejemplo > 489 h): el ensayo no se completó

Modo de rotura: D = modo de rotura dúctil

B = modo de rotura quebradizo

n.d. = el ensayo no se completó

* “agua en el interior – agua en el exterior”

** “agua en el interior – aire en el exterior”

5

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno que comprende una resina base que es
 5 un copolímero de etileno y, como mínimo, dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de tres a doce átomos de carbono, en la que el copolímero de etileno comprende un componente (A) de bajo peso molecular y un componente (B) de alto peso molecular, teniendo el componente (A) de bajo peso molecular un peso molecular promedio en peso más bajo que el del componente (B) de alto peso molecular,
 10 y aditivos opcionales, en la que la resina base tiene una densidad de más de 940,0 kg/m³ a igual o menos de 948,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183, y la composición tiene un índice de fluidez MFR₅ (190°C, 5 kg) de igual o más de 0,3 g/10 min a igual o menos de 1,3 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.
- 15 2. Composición de polietileno, según la reivindicación 1, en la que el componente (A) de bajo peso molecular es un copolímero de etileno y un comonómero seleccionado de alfa-olefinas que tienen de tres a doce átomos de carbono.
- 20 3. Composición de polietileno, según la reivindicación 2, en la que el componente (B) de alto peso molecular es un copolímero de etileno y un comonómero seleccionado de alfa-olefinas que tienen de tres a doce átomos de carbono, que es diferente del comonómero del componente (A) de bajo peso molecular.
- 25 4. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (A) de bajo peso molecular tiene un índice de fluidez MFR₂ (190°C, 2,16 kg) de 200 g/10 min a 400 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.
- 30 5. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (A) de bajo peso molecular tiene una densidad igual o mayor que 955 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183.
- 35 6. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un peso molecular promedio en peso Mw de 100.000 g/mol a 250.000 g/mol, determinado mediante CPG.
7. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una distribución de pesos moleculares, siendo la proporción del peso molecular promedio en peso con respecto al peso molecular promedio en número Mw/Mn de 10 a 20, determinada mediante CPG.
- 40 8. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un índice de fluidificación por cizalla SHI_{2,7/210} de 15-35.
- 45 9. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un índice de fluidez MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 6,0 g/10 min a 25 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.
10. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una densidad de más de 940,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183.
- 50 11. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un módulo de flexión igual o menor que 1.000 MPa, determinado según la norma ISO 178.
12. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una resistencia al impacto de tipo Charpy con muesca a -20°C igual o mayor que 6,5 kJ/m², determinada según la norma ISO 179eA.
- 55 13. Composición de polietileno que puede obtenerse mediante un procedimiento con múltiples etapas, comprendiendo el procedimiento
 a) polimerizar etileno y un comonómero de alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para obtener un material intermedio,
 b) transferir el material intermedio a un reactor de fase gaseosa
 (i) introducir etileno y un comonómero de alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono diferente del comonómero de alfa-olefina de la etapa a) en el reactor de fase gaseosa
 60 (ii) polimerizar adicionalmente el material intermedio para obtener una resina base que comprende el material intermedio polimerizado en la etapa a) y un material polimerizado en la etapa b) que tiene un peso molecular promedio en peso mayor que el del material intermedio de la etapa a), en la que la resina base tiene una densidad de más de 940,0 kg/m³ a igual o menos de 948,0 kg/m³, determinada según la norma ISO 1183,
 65 c) extruir la resina base, de manera opcional, en presencia de un aditivo o aditivos adicionales, en una composición de polietileno que tiene un índice de fluidez MFR₅ (5 kg, 190°C) de igual o más de 0,3 g/10 min a igual o menos de

1,3 g/10 min, determinado según la norma ISO 1133.

14. Artículo que comprende la composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de manera preferente, un tubo o un accesorio para tubos, de manera más preferente, un tubo.

5 15. Utilización de una composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para la producción de un artículo, de manera preferente, un tubo o un accesorio para tubos, de manera más preferente, un tubo.