

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 390**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2011** **PCT/EP2011/062629**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2012** **WO12010690**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2011** **E 11736091 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017** **EP 2596059**

54 Título: **Composición de polietileno**

30 Prioridad:

23.07.2010 EP 10170571

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

19.04.2018

73 Titular/es:

INEOS EUROPE AG (100.0%)
Avenue des Uttins, 3
1180 Rolle, Vaud, CH

72 Inventor/es:

DHEUR, LUC MARIE GHISLAIN;
KOCH, BENOIT y
SPITZMESSER, STEFAN KLAUS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 664 390 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

La presente invención se refiere una composición de polietileno para tubos, la cual comprende una resina de base polimérica que comprende fracciones de polietileno con diferente peso molecular. Además, la presente invención se refiere a un artículo, preferiblemente un tubo, que comprende dicha composición y al uso de dicha composición para la producción de un artículo, preferiblemente de un tubo.

Las composiciones de polietileno que comprenden dos o más fracciones de poliestireno con diferente peso molecular se denominan con frecuencia composiciones bimodales o multimodales de polietileno. Tales composiciones de polietileno se usan frecuentemente para la producción de tubos debido a sus propiedades físicas y químicas favorables, en particular la resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y estabilidad a largo plazo. Cuando se considera que los fluidos, tales como agua o gas natural, que se transportan en un tubo, con frecuencia se comprimen y tienen temperaturas variables, habitualmente dentro de un intervalo de 0 °C a 50 °C, es obvio que la composición de polietileno usada para tubos tiene que cumplir requisitos exigentes. Por otra parte, para facilitar la instalación de los tubos, por ejemplo, en el suelo, se desea una alta flexibilidad de los tubos.

En particular, la composición de polietileno usada para un tubo debería tener alta resistencia mecánica, buena estabilidad a largo plazo, resistencia al deslizamiento/entalladura y resistencia a la propagación de grieta, y, al mismo tiempo alta flexibilidad. Sin embargo, al menos algunas de estas propiedades son contrarias entre sí, de modo que es difícil proporcionar una composición para tubos que sobresalga en todas estas propiedades simultáneamente. Por ejemplo, se sabe que la rigidez que imparte resistencia mecánica al tubo mejora con una densidad más alta, pero en contraste se sabe que la flexibilidad y la resistencia a la grieta por tensión mejora con la densidad reducida.

Además, como los tubos poliméricos generalmente se fabrican por extrusión o, en una menor medida, por moldeo por inyección, la composición de polietileno también debe tener una buena capacidad de tratamiento.

Los tubos de polietileno se usan ampliamente para transportar fluidos bajo presión, tales como gas o agua. Sin embargo, a menos que éstos se refuercen, tienen una resistencia hidrostática limitada debido al límite elástico inherente bajo del polietileno. Generalmente se acepta que cuanto mayor sea la densidad del polietileno, mayor será la resistencia hidrostática a largo plazo (LTHS). LTHS es una de las propiedades utilizadas para clasificar resinas de tubo comercial se clasifican por los nombres "PE 80" o "PE 100". Para etiquetarse como tales, los polietilenos tienen que tener una tensión extrapolada a 20 °C/50 años, a un nivel más bajo de predicción (97,5% de nivel de confianza - "LPL") de acuerdo con ISO 9080 de al menos 8 MPa [para PE 80] o 10 MPa [para PE 100]. Estas clasificaciones indican claramente una excelente resistencia hidrostática a largo plazo. Algunas veces se denomina clasificación de MRS (por "minimum required strength" o resistencia mínima requerida), donde MRS 8 = 8 MPa = "PE 80", y MRS 10 = 10 MPa = "PE 100".

Algunas resinas bimodales de polietileno se conocen por tener una muy buena resistencia hidrostática. Por ejemplo, la publicación WO 02/34829 divulga una resina de polietileno que comprende desde 35 a 49 % en peso de una primera fracción de polietileno de alto peso molecular y de 51 a 65% en peso de una segunda fracción de polietileno de bajo peso molecular, y la primera fracción de polietileno comprende un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de hasta 928 kg/m³, y un HLMI de menos de 0,6 g/10min y la segunda fracción de polietileno comprende un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de al menos 969 kg/m³ y un MI₂ de más de 100 g/10min, y la resina de polietileno tiene una densidad de demás de 951 kg/m³ y un HLMI de 1 a 100 g/10min

Se sabe que para cumplir con los diferentes requerimientos para un material de tubo pueden usarse composiciones bimodales de polietileno. Tales composiciones se describen, por ejemplo, en las publicaciones EP 0739937 y WO 02/102891. Las composiciones bimodales de polietileno descritas en estos documentos habitualmente comprenden dos fracciones de polietileno, en cuyo caso una de estas dos fracciones tiene un peso molecular más bajo que la otra fracción y es preferiblemente un homopolímero; la otra fracción con peso molecular más alto es preferiblemente un copolímero de etileno que comprende uno o más comonómeros de alfa-olefina.

Una desventaja significativa de tales tubos cuando se usan para infraestructura de gas o agua fría es la falta de flexibilidad de los tubos. Los tubos son rígidos y fuertes como resultado de las altas exigencias respecto de la resistencia mecánica y la estabilidad a largo plazo. Sin embargo, cuando se tienden tubos de gas o de agua fría, por ejemplo, en tecnologías de tendido en zanja a cielo abierto o tendido sin zanja, tales como el tendido mediante arado en sitio, con frecuencia ocurren problemas debido a la rigidez de los tubos. Con frecuencia es difícil alinear y maniobrar los tubos en las zanjas y enderezar tubos que se almacenan o se transportan como espirales. El mismo problema ocurre si se requiere doblarlos. Todos estos problemas son, por supuesto, incluso más relevantes cuando la rigidez de los tubos se incrementa debido a la baja temperatura, por ejemplo, en tiempo frío.

Por lo tanto, existe una necesidad de un tubo que tenga tanto excelente resistencia hidrostática a largo plazo, como también buena flexibilidad. Sin embargo, se sabe bien que mientras la resistencia hidrostática de un polietileno dado se incrementa con la densidad creciente, la densidad de un polietileno dado disminuye con densidad creciente. Por lo tanto, es difícil encontrar un balance satisfactorio de estas dos propiedades.

- 5 La publicación EP 1909013A divulga una composición de polietileno de la cual se dice que tiene flexibilidad mejorada y simultáneamente alta resistencia mecánica y buena estabilidad a largo plazo y que tiene un MFR₅ de 0,1 a 0,5 g/10 min, un índice de adelgazamiento por cizalla (2,7/210) de 10 a 49, y comprende una resina de base que tiene una densidad de 940-947 kg/m³, la cual se forma a partir de dos fracciones de homopolímero o copolímero de etileno.

- 10 Otro requisito importante de la resina de polietileno es la capacidad de manufactura, es decir la capacidad de tratarse y convertirse en el artículo deseado, lo cual generalmente se refiere a las propiedades del polímero cuando está fundido. Claramente, un polietileno que tiene no solamente buena flexibilidad, alta resistencia mecánica y buena estabilidad a largo plazo, sino también buena capacidad de tratamiento sería extremadamente deseable.

- 15 La publicación WO 2006/022918 divulga una composición de polietileno bimodal clasificada como PE100, la cual tiene una densidad por encima de 940 y un índice de fluidez a carga alta (HLMI por high load melt index) de 5 -12, en la cual el peso molecular del componente con bajo peso molecular es particularmente bajo (lo cual da lugar a un índice de fluidez muy alto para el componente de bajo peso molecular). Una desventaja de las composiciones que contienen un componente con peso molecular muy bajo es que el contenido de oligómeros y componentes volátiles en el polímero es relativamente alto, lo cual puede ser desventajoso durante el procedimiento de manufactura y también puede impedir que la composición se use en aplicaciones donde se requieren buenas propiedades organolépticas (por ejemplo, tubería para agua potable).

Hemos encontrado un polietileno que tiene un buen balance de flexibilidad, resistencia mecánica y capacidad de manufactura. Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición de polietileno que comprende

(a) 40-55 % en peso de una fracción de copolímero (A) que comprende etileno y una alfa-olefina de C₄-C₁₀, y que tiene un MI₂ de más de 300 a 800 g/10min; y tiene un peso molecular promedio de peso Mw de 15 a 35 kDa; y

- 25 (b) 45-60 % en peso de una fracción de copolímero (B) que comprende etileno y una alfa-olefina de C₄-C₁₀,

y la composición tiene una densidad no pigmentada de 940 a 956 kg/m³ y un MI₅ de 0,1 a 1 g/10min.

- 30 Una característica clave de la presente invención es la combinación de las características anteriores. En particular, se cree que una capacidad de manufactura relativamente buena de la composición anterior se debe al índice de fluidez relativamente alto/peso molecular bajo de la fracción de copolímero (A), combinado con una fracción de (A) de al menos 40 % en peso. El alto índice de fluidez/alto peso molecular de la fracción de copolímero (A) en relación al de las resinas divulgadas en la publicación WO 2006/022918 también significa que el contenido de oligómeros y componentes volátiles es probablemente bajo en relación con las composiciones de la publicación WO 2006/022918.

- 35 Además de las fracciones (A) y (B), la composición de la invención puede comprender opcionalmente hasta 10% en peso, más preferiblemente hasta 5% en peso de otros componentes tales como un prepolímero o los aditivos habituales para utilización con poliolefinas. Tales aditivos incluyen pigmentos, estabilizantes (agentes antioxidantes), antiácidos y/o agentes anti-UVs, antiestáticos, adyuvantes de manufactura y agentes de nucleación.

- 40 La cantidad de cualquier agente de nucleación presente en la composición es preferiblemente de 0,01 a 0,5 % en peso. El agente de nucleación puede ser cualquier compuesto o mezcla de compuestos capaz de nuclear la cristalización, tal como un pigmento que tiene un efecto de nucleación o un aditivo usado solo para propósitos de nucleación.

La composición de polietileno tiene preferiblemente un MI₅ de 0,1 a 0,8 g/10 min, más preferiblemente 0,2 a 0,7 g/10 min, y del modo más preferible de 0,3 a 0,6 g/10min.

- 45 "Densidad no pigmentada" significan la densidad del polímero puro antes de la adición de cualquier aditivo, tal como un pigmento. Todas las densidades mencionadas en lo sucesivo son densidades no pigmentadas. La composición de polietileno tiene preferiblemente una densidad de 942-954 kg/m³, más preferiblemente 943-952 kg/m³. Densidades particularmente preferidas se encuentran entre 945 y 950 kg/m³. La densidad también puede estar por encima de 947 kg/m³, preferiblemente 948-954 kg/m³.

- 50 La cantidad de copolímero (A) es preferiblemente de 45 a 55 % en peso, más preferiblemente de más de 47 a 52 % en peso, y del modo más preferible de 48 a 51 % en peso. La cantidad de copolímero (B) es preferiblemente de 45 a 55 % en peso, más preferiblemente de 48 a menos de 53 % en peso, y del modo más preferible de 49 52 % en peso.

El copolímero (A) tiene preferiblemente un MI₂ de al menos 320 g/10 min. Un intervalo preferido es 320-500 g/10min. Cuando la composición se hace en un procedimiento de dos reactores y cada uno de los polímeros (A) y (B) se hace

en un reactor separado, en el caso cuando el copolímero (A) se hace en el segundo reactor, puede no ser posible determinar su índice de fluidez de manera directa. En tal caso se sabe bien cómo calcular el índice de fluidez de un polímero hecho en el segundo reactor usando una ley de composición, normalmente de la fórmula general $MI_2(final) = [p1 \cdot MI_{2A}^{-K} + (1-p1) \cdot MI_{2B}^{-K}]^{-1/K}$, donde k se determina empíricamente, un ejemplo usando composiciones mezcladas hechas en dos reactores separados donde el índice de fluidez puede medirse directamente. Un ejemplo de esta ley se describe en "*Prediction de melt flow rate (MFR) de bimodal polyethylenes based on MFR of their components*", Bengt Hagström, Conference de Polymer Processing en Gotemburgo, 19-21/08/1997. En algunos casos MI_2 puede ser demasiado bajo para medirse de manera conveniente: en estos casos se mide MI_5 o el índice de fluidez a carga alta (I_{21}), y ese valor se convierte a un MI_2 equivalente. Tal conversión entre diferentes mediciones de índice de fluidez es familiar para un experto en la materia.

El copolímero (A) de la invención tiene preferiblemente un M_w de 20 a 30 kDa. Cuando la composición se hace en un procedimiento de dos reactores y cada uno de los copolímeros (A) y (B) se hace en un reactor separado, en el caso cuando el copolímero (A) se hace en el segundo reactor, puede no ser posible determinar directamente su peso molecular. Sin embargo, el peso molecular M_w de toda la composición es simplemente un promedio ponderado de los pesos moleculares de los componentes individuales según la relación $M_w(final) = p1 \cdot M_w(A) + (1 - p1) \cdot M_w(B)$, de manera que es fácil calcular para el copolímero hecho en el segundo reactor cuando se conocen ambos para el copolímero hecho en el primer reactor y también para la composición total. El peso molecular se determina mediante GPC, tal como se describe en los ejemplos más adelante.

El copolímero (A) tiene preferiblemente una densidad de 960 - 975 kg/m³, más preferiblemente de 963-973 kg/m³.

El copolímero (A) contiene preferiblemente al menos 0,03 % molar, más preferiblemente al menos 0,1 % molar, y todavía más preferiblemente al menos 0,2 % molar de al menos un comonómero de alfa-olefina. La cantidad de comonómero es preferiblemente de máximo 2 % molar, más preferiblemente de máximo 1,6 % molar, y todavía más preferiblemente de máximo 1,3 % molar. El intervalo más preferido de alfa-olefina se encuentra entre 0,3 y 1 % molar. El comonómero de alfa-olefina puede seleccionarse de monómeros olefinicamente insaturados que comprenden de 4 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3- y 4-metil-1-pentenos, 1-hexeno y 1-octeno. Alfa olefinas preferidas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más particularmente 1-hexeno. La otra alfa-olefina que puede estar presente además de la olefina de C₄-C₈ se selecciona preferiblemente de monómeros olefinicamente insaturados que comprenden de 3 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3- y 4-metil-1-pentenos, 1-hexeno y 1-octeno.

El copolímero (B) contiene preferiblemente al menos 0,03 % molar, más preferiblemente al menos 0,1 % molar y todavía más preferiblemente al menos 0,2 % molar de al menos un comonómero de alfa-olefina. La cantidad de comonómero es preferiblemente de máximo 2% molar, más preferiblemente de máximo 1,6 % molar, y todavía más preferiblemente de máximo 1,3 % molar. El intervalo más preferido de alfa-olefina se encuentra entre 0,3 y 1 % molar. El comonómero de alfa-olefina puede seleccionarse de monómeros olefinicamente insaturados que comprenden de 4 a 8 átomos de carbono tales como, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3- y 4-metil-1-pentenos, 1-hexeno y 1-octeno. Las alfa-olefinas preferidas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más particularmente 1-hexeno. La otra alfa-olefina que también puede estar presente además de la alfa-olefina de C₄-C₈ se selecciona preferiblemente de monómeros olefinicamente insaturados que comprende de 3 a 8 átomos de carbono tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3- y 4-metil-1-pentenos, 1-hexeno y 1-octeno.

Preferiblemente, al menos uno de los copolímeros (A) y (B) tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de 4 o menos. Ésta se determina mediante GPC tal como se describen los ejemplos.

Cuando la composición se hace en un procedimiento de dos reactores y cada uno de los polímeros (A) y (B) se hace en un reactor separado, las propiedades del copolímero hecho en el segundo reactor se eligen de manera que se asegure la obtención de las propiedades requeridas del polímero final.

Cuando la composición se hace en un procedimiento de dos reactores y cada uno de los copolímeros (A) y (B) se hace en un reactor separado, el contenido de comonómero del copolímero hecho en el segundo reactor puede calcularse si no es posible medirlo directamente. El contenido de comonómero de toda la composición es simplemente un promedio ponderado de los contenidos de comonómero de los componentes individuales de modo que es fácil calcular el contenido de comonómero a partir del copolímero hecho en el segundo reactor cuando se conoce el del copolímero hecho en el primer reactor y también el contenido total de comonómero.

No es necesario que el contenido de comonómero de ambos copolímeros (A) y (B) sea igual. Puede usarse el mismo comonómero en ambos copolímeros (A) y (B), aunque esto no es esencial.

Para los propósitos de la presente invención, el contenido de alfa-olefina de C₄-C₈ de los copolímeros (A) y (B) se mide por medio de RMN ¹³C según el método descrito en J. C. Randall, JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), p201-317 (1989); es decir, que el contenido de unidades derivadas de alfa-olefina de C₄-C₈ se calcula a partir de las mediciones de las integrales de las líneas características de esa alfa-olefina de C₄-C₈ particular en comparación con la integral de la línea característica de las unidades derivadas de etileno (30 ppm).

La composición de la invención se caracteriza preferiblemente por una distribución de comonomero sustancialmente uniforme o inversa en una o en ambas fracciones (A) y (B). La distribución de comonomero inversa es una distribución específica de contenido de comonomero en la cual la fracción de peso molecular más bajo tiene el contenido más bajo de comonomero y la fracción de peso molecular más alto tiene el contenido de comonomero proporcionalmente más alto. Esto es inverso a los polímeros catalizados con Ziegler-Natta tradicional en los cuales cuanto más bajo sea el peso molecular de una fracción de copolímero, más alto es su contenido de comonomero. Una distribución uniforme de comonomero se define como una distribución de comonomero en la cual no hay una tendencia creciente o decreciente a través de todo el ancho de la distribución de peso molecular de la fracción de polímero. Como alternativa, una distribución uniforme de comonomero puede definirse con el significado de que el contenido de comonomero de las fracciones poliméricas a través del intervalo de peso molecular de las fracciones particulares varía en menos de 10% en peso, preferiblemente en menos de 8% en peso, más preferiblemente en menos de 5% en peso y del modo más preferido en menos de 2% en peso.

En una forma de realización de la invención, la composición se caracteriza por una distribución de comonomero sustancialmente inversa en una o en ambas fracciones (A) y (B).

La naturaleza de la distribución de comonomero puede determinarse midiendo el contenido de comonomero como una función de peso molecular. Esto puede hacerse acoplando un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) con un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) Waters 1500C. La instalación, calibración y operación de este sistema conjuntamente con el método para el tratamiento de datos ha sido descrito previamente (L.J. Rose et al, "Characterisation de Polyethylene Copolymers by Coupled GPC/FTIR" en "Characterisation de Copolymers", Rapra Technology, Shawbury Reino Unido, 1995, ISBN 1-85957-048-86.). Más detalles pueden encontrarse en nuestra propia publicación EP 898585A.

Una de las características de todos los aspectos de la presente invención es que es capaz de proporcionar composiciones que tienen buena capacidad de manufacturarse (por ejemplo, capacidad de extrudirse). Una buena medida de capacidad de manufactura es la viscosidad a una alta tensión de cizallamiento, la cual se representa mediante $\eta_{210\text{kPa}}$, la cual es independiente del peso molecular/índice de fluidez. Cuanto más baja sea la viscosidad, mejor será la capacidad de manufactura. Se prefiere que la composición tenga una $\eta_{210\text{kPa}}$ de menos de 6 kPa.s, preferiblemente 2-6 kPa.s. En los ejemplos comparativos 1 y 2 de la publicación EP 1909013A $\eta_{210\text{kPa}}$ tiene valores que exceden 7 kPa.s.

Las composiciones de la invención también tienen un buen balance entre flexibilidad y resistencia mecánica. Las composiciones tienen preferiblemente un módulo de elasticidad de menos de 1400 MPa. También se prefiere que el módulo de elasticidad en MPa sea de menos de 25(D-900) donde D es la densidad en kg/m^3 . Respecto de la resistencia mecánica, las composiciones de la invención tienen preferiblemente una resistencia hidrostática a largo plazo (LTHS) que abarca desde 10,5 o mejor. También tienen preferiblemente un resultado de ensayo de entalladura de tubos, realizado según la ISO13479:1997 sobre tubos SDR 11 de 110 mm a 80°C/9,2 bares, de 1000 horas o mejor, preferiblemente 1 año (8760 horas) o mejor.

Las composiciones de la invención pueden obtenerse mediante cualquier procedimiento conocido. Las dos fracciones de copolímero (A) y (B) pueden hacerse en reactores separados y mezclarse físicamente a continuación, pero se prefiere que se obtengan polimerizando etileno y α -olefina en un primer reactor para formar un primer copolímero de etileno y luego en un segundo reactor polimerizando etileno más una α -olefina en presencia del primer copolímero. Todos estos procedimientos se llevan a cabo preferiblemente en forma de una polimerización en suspensión, en presencia de un diluyente.

Las composiciones de la invención se obtienen del modo más preferible por medio de un procedimiento que utiliza al menos dos reactores de polimerización conectados en serie, y de acuerdo con este procedimiento:

- en un primer reactor se polimerizan etileno y α -olefina en suspensión en un medio que comprende un diluyente, un catalizador a base de metal de transición y opcionalmente hidrógeno y/o un co-catalizador para formar de 40 a 55% en peso, con respecto del peso total de la composición, de copolímero (A),

- el medio que comprende copolímero (A) se saca además del primer reactor y opcionalmente se somete a expansión para desgaseificar al menos parte del hidrógeno, después de lo cual

- dicho medio que comprende copolímero (A), etileno y otra α -olefina (que puede ser la misma o diferente de la primera α -olefinas) se introducen a otro reactor en el cual se efectúa la polimerización, opcionalmente en fase gaseosa pero preferiblemente suspensión, para formar de 45 a 60% en peso, con respecto del peso total de la composición, de copolímero (B).

Las composiciones de la invención pueden obtenerse de manera alternativa por medio de un procedimiento que utiliza al menos dos reactores de polimerización conectados en serie, y de acuerdo con dicho procedimiento:

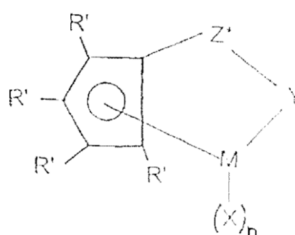
- en un primer reactor se polimerizan etileno y una alfa-olefina en suspensión en un medio que comprende un diluyente, un catalizador a base de un metal de transición y opcionalmente hidrógeno y/o un co-catalizador para formar de 45 a 60% en peso, con respecto del peso total de la composición, de copolímero (B),
 - el medio que comprende copolímero (B) además se saca del primer reactor y opcionalmente se somete a expansión para desgasificar al menos parte del hidrógeno, después de lo cual
 - dicho medio que comprende copolímero (B), etileno y otra alfa-olefina (que puede ser la misma o diferente de la primera alfa-olefina) se introducen en otro reactor en el cual se efectúa la polimerización, opcionalmente en suspensión o fase gaseosa (preferiblemente fase gaseosa) para formar de 40 a 55% en peso, con respecto del peso total de la composición, de copolímero (A).
- 10 Las composiciones de la invención también pueden obtenerse por medio de un procedimiento que utiliza un sólo reactor de polimerización; de acuerdo con este procedimiento se polimerizan etileno y una o más alfa-olefinas, opcionalmente fase gaseosa o en un medio de suspensión, un sistema catalizador múltiple a base de al menos un metal de transición y opcionalmente un diluyente, hidrógeno y/o un co-catalizador para formar una composición de polietileno que comprende:
- 15 (a) 40-55 % en peso de una fracción de copolímero (A) comprising etileno y una alfa-olefina de C₄-C₁₀, y que tiene un M_{I2} de más de 300 a 800 g/10min; y un peso molecular promedio de peso Mw de 15 a 35 kDa; y
- (b) 45-60 % en peso de una fracción de copolímero (B) que comprende etileno y una alfa-olefina de C₄-C₁₀, y la composición total de la fracción (A) y de la fracción (B) tiene una densidad no pigmentada de 940 a 956 kg/m³ y un M_{I5} de 0,1 a 1 g/10 min.
- 20 Polimerización en suspensión significa polimerización en un diluyente que se encuentra en estado líquido o supercrítico en las condiciones de polimerización (temperatura, presión) usadas; estas condiciones de polimerización o el diluyente son tales que al menos 50 % en peso (preferiblemente al menos 70%) del polímero formado es insoluble en dicho diluyente.
- 25 El diluyente usado en este procedimiento de polimerización es habitualmente un diluyente de hidrocarburo, inerte para el catalizador, a cualquier co-catalizador y para el polímero formado, tal como, por ejemplo, un alcano lineal o ramificado o un cicloalcano que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tal como hexano o isobutano.
- Opcionalmente, las principales etapas de polimerización pueden precederse por una prepolimerización, en cuyo caso se producen hasta 10 % en peso, preferiblemente 1 a 5 % en peso, de la resina base total. El prepolímero puede ser un homopolímero o un copolímero de etileno, pero es preferiblemente un homopolímero de etileno (HDPE). En la prepolimerización, preferiblemente todo el catalizador se carga en un reactor de bucle y la pre-polimerización se realiza la como una polimerización en suspensión. Tal pre-polimerización conduce a menos partículas finas que se producen en los siguientes reactores y a un producto final más homogéneo que se obtiene.
- 30
- Después de la producción de la composición de la invención en el procedimiento anterior, el polímero producido se somete habitualmente a una etapa de composición en el cual la composición de la resina base que comprende solamente copolímeros (A) y (B) es extrudida en un extrusor y luego peletizada para producir pellas de una manera conocida en la técnica. Pueden adicionarse aditivos u otros componentes de polímero a la composición durante la etapa de composición en las cantidades descritas previamente.
- 35
- Las pellas se convierten en artículos tales como tubos. Otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo, preferiblemente un tubo, que comprende una composición de polietileno tal como se ha descrito antes y también al uso de tal composición de polietileno para la producción de un artículo, preferiblemente un tubo.
- 40
- Los catalizadores de polimerización utilizados para hacer las composiciones de la invención mediante cualquier procedimiento pueden incluir catalizadores de coordinación de un metal de transición, tal como Ziegler-Natta (ZN), metalocenos, no-metalocenos, catalizadores de Cr, etc. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo, con soportes convencionales que incluyen sílice, soportes que contienen Al y soportes a base de dicloruro de magnesio.
- 45 Se prefiere que las composiciones de la invención se hagan usando un sistema catalizador de metaloceno, y el metaloceno más preferido es aquel que comprende normalmente un complejo de metaloceno de monociclopentadienilo que tiene una configuración de 'geometría restringida', conjuntamente con un activador adecuado. Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituido adecuados para usar en la presente invención se describen en las publicaciones EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277.
- 50 El uso de catalizadores de metaloceno de monociclopentadienilo para hacer las composiciones de la invención puede proporcionar una combinación ventajosa de propiedades en aplicaciones de película, tal como se describe en nuestras solicitudes de patentes WO2006/085051 y WO 2008/074689 en trámite junto con la presente.

Complejos adecuados pueden representarse por la fórmula general:



en la cual Cp es un grupo ciclopentadienilo sencillo o ciclopentadienilo sustituido, opcionalmente enlazado de modo covalente a M por medio de un sustituyente, M es un metal del grupo IVA enlazado en un modo η^5 al ciclopentadienilo o al grupo ciclopentadienilo sustituido, X en cada ocasión es un hidruro o un residuo seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc. que tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno y ligandos de base de Luis neutra que tienen hasta 20 átomos que no son de hidrógeno y opcionalmente un X conjuntamente con Cp forman un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Complejos preferidos de monociclopentadienilo tienen la fórmula:



en la cual:

R' en cada ocasión se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, y dicho R' tiene hasta 20 átomos que no son de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman conjuntamente un derivado divalente del mismo conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo fusionados;

X es hidruro o un residuo seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc. que tiene hasta 20 átomos que no son de hidrógeno y ligandos de base Lewis neutra que tienen hasta 20 átomos que no son de hidrógeno,

Y es -O-, -S-, -NR*, -P*,

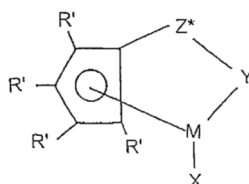
M es hafnio, titanio o zirconio,

Z* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, o GeR^*_2 , donde:

R* en cada ocasión es independientemente hidrógeno o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, y dicho R* tiene hasta 10 átomos que no son de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R*no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo, y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos adecuados de monociclopentadienilo son dicloruro de (ter-butilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silano-titanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silano-titanio.

Complejos particularmente preferidos de metallocenos para usar en la preparación de los copolímeros de la presente invención pueden representarse mediante la siguiente fórmula:



en la cual:

R' en cada ocasión se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, y dicho R' tiene hasta 20 átomos que no son de hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman conjuntamente un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo fusionado;

X es un grupo de dieno neutro, enlazado con η^4 que tiene hasta 30 átomos que no son hidrógeno, el cual forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*,

M es titanio o circonio en el estado de oxidación formal + 2;

- 5 Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SIR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, o

GeR*₂, donde:

R* en cada ocasión es independientemente hidrógeno o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, y dicho

- 10 R* tiene hasta 10 átomos que no son hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R*no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo.

Ejemplos de grupos X adecuados incluyen s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -2,4-hexadieno; s-trans- η^4 -1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno, y dicho grupo s-cis dieno forma un complejo π tal como se define aquí con el metal.

- 15 Del modo más preferible R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, o fenilo o 2 grupos R' (excepto hidrógeno) se enlazan juntos, y todo el grupo C₅R'₄ es de esta manera, por ejemplo, un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, terahidrofluorenilo, o octahidrofluorenilo.

Grupos Y altamente preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contienen un grupo que corresponde a la fórmula -N(R'')- o -P(R'')- donde R'' es hidrocarbilo de C₁₋₁₀.

- 20 Los complejos más preferidos son complejos de amidosilano - o amidoalcanediilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en los que M es titanio.

Complejos específicos son aquellos divulgados en la publicación WO 95/00526 y se incorporan al presente documento por referencia.

- 25 Un complejo particularmente preferido es (t-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil silanetitanio - η^4 -1.3 - pentadieno.

Co-catalizadores adecuados para usar en la preparación de los copolímeros nuevos de la presente invención son aquellos usados típicamente con los complejos de metalloceno antes mencionados.

Estos incluyen aluminoxanos tales como aluminoxano de metilo (MAO), boranos tales como tris(pentafluorofenil)borano y boratos.

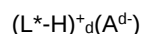
- 30 Los aluminoxanos son bien conocidos en la técnica y comprenden preferiblemente aluminoxanos oligoméricos lineales y/o cíclicos de alquilo. Los aluminoxanos pueden prepararse de una cantidad de maneras y preferiblemente se preparan por contacto con el agua y un compuesto de trialkilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio, en un medio orgánico adecuado tal como benceno o un hidrocarburo alifático.

Un aluminoxano preferido es aluminoxano de metilo (MAO).

- 35 Otros co-catalizadores adecuados son compuestos orgánicos de boro, en particular compuestos de triarilboro. Un compuesto particularmente preferido de triarilboro es tris(pentafluorofenil) borano.

Otros compuestos adecuados como co-catalizadores son compuestos que comprenden un catión y un anión. El catión es normalmente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón y el anión es normalmente una especie voluminosa compatible que no coordina, capaz de estabilizar el catión.

- 40 Tales como-catalizadores pueden representarse por medio de la fórmula:



en la cual:

L*es una base neutra de Lewis

$(L^*-H)^+_d$ es un ácido de Bronsted

A^{d-} es un anión compatible que no coordina, que tiene una carga de d^- , y

d es un número entero de 1 a 3.

- 5 El catión del compuesto iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en cationes ácidos, cationes de carbono, cationes de silicio, cationes de oxonio, cationes órgano metálicos y agentes catiónicos de oxidación.

Cationes adecuadamente preferidos incluyen cationes de amonio sustituidos con trihidrocarbilo, un ejemplo trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similar. También son adecuados cationes de N,N-dialquilanilinio tales como los cationes de N,N-dimetilanilinio.

- 10 Los compuestos iónicos preferidos que se usan como co-catalizadores son aquellos en los cuales el catión del compuesto iónico comprende una sal de amonio sustituida con hidrocarbilo y el anión comprende un borato sustituido con arilo.

Los boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

tetrafenilborato de trietilamonio

tetrafenilborato de trietilamonio,

- 15 tetrafenilborato de tripropilamonio,

tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,

tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,

tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,

tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,

- 20 tetrakis(pentafluorofenil) borato de trimetilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de trietilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de tripropilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(n-butil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,

- 25 tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dietilanilinio.

Un tipo preferido de co-catalizador adecuado para usar con los complejos de metaloceno comprende compuestos iónicos que comprenden un catión y un anión en los cuales el anión tiene al menos un sustituyente que comprende un residuo que tiene un hidrógeno activo.

- 30 Los co-catalizadores adecuados de este tipo se describen en la publicación WO 98/27119, cuyas porciones relevantes se incorporan al presente documento por referencia.

Ejemplos de este tipo de anión incluyen:

trifenil(hidroxifenil) borato

tri (p-tolil)(hidroxifenil) borato

tris (pentafluorofenil)(hidroxifenil) borato

- 35 tris (pentafluorofenil)(4-hidroxifenil) borato

Ejemplos de cationes adecuados para este tipo de co-catalizador incluyen trietilamonio, triisopropilamonio, dietilmetilamonio, dibutiletilamonio y similares.

Particularmente adecuados son aquellos cationes que tienen cadenas de alquilo más largas, tales como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis(alquilo hidrogenado de sebo) metilamonio y similares.

- 5 Co-catalizadores particularmente preferidos de este tipo son tris(pentafluorofenil) 4-(hidroxifenil) boratos de alquilamonio. Un co-catalizador particularmente preferido es tris (pentafluorofenil) (4-hidroxifenil) borato de bis(alquil hidrogenado de sebo) metilamonio.

- 10 Con respecto este tipo de co-catalizador, un compuesto preferido es el producto de reacción de un tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil) borato de alquilamonio y un compuesto órgano metálico, por ejemplo, trialquilaluminio o un aluminóxano tal como tetraisobutilaluminóxano. Co-catalizadores adecuados de este tipo se divulgan en las publicaciones WO 98/27119 y WO 99/28353. Compuestos preferidos de trialquilaluminio son trietilaluminio o trimetilaluminio, y este último se prefiere particularmente. El contacto entre el borato y el compuesto de trialquilaluminio normalmente se realiza en un disolvente adecuado a temperatura ambiente y más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de -25°C a 10°C. Disolventes preferidos para el contacto son disolventes aromáticos, en particular tolueno.

- 15 Los catalizadores usados para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención pueden soportarse de manera adecuada.

Materiales de soporte adecuados incluyen óxidos inorgánicos de metal o, de manera alternativa pueden usarse soportes poliméricos, por ejemplo, polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

- 20 El material de soporte más preferido para uso con los catalizadores soportados según el método de la presente invención es sílice que tiene un diámetro mediano (d₅₀) de 20 a 70 µm, preferiblemente de 30 a 60 µm. Soportes particularmente adecuados de este tipo son sílices de Grace Davison D948 o Silopol 2408, así como también sílices de PQ Corporation ES70 o ES757.

- 25 El material de soporte puede someterse a un tratamiento térmico y/o un tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Los agentes de deshidratación química típicamente son hidruros reactivos de metal, alquilos y haluros de aluminio. Antes de su uso, el material de soporte puede someterse a un tratamiento a 100°C a 1000°C y preferiblemente a 200 a 850 °C en una atmósfera inerte.

De preferencia, los soportes porosos son previamente tratados con un compuesto órgano metálico, preferiblemente un compuesto orgánico de aluminio y del modo más preferible un compuesto de trialquilaluminio en un disolvente diluido.

- 30 El material de soporte se trata previamente con el compuesto órgano metálico a una temperatura de -20°C a 150°C y preferiblemente a 20°C a 100°C.

Otro catalizador posible comprende un complejo de metalloceno que ha sido tratado con monómeros polimerizables. Nuestras solicitudes de patentes anteriores WO 04/020487 y WO 05/019275 describe en composiciones catalizadora soportadas en las cuales se usa un monómero polimerizable en la preparación del catalizador.

- 35 Monómeros polimerizables adecuados para usar en este aspecto de la presente invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, butadieno, y monómeros polares, por ejemplo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, etc. Monómeros preferidos son aquellos que tienen 2 a 10 átomos de carbono, en particular etileno, propileno, 1-buteno o 1-hexeno.

- 40 Un catalizador alternativo que puede emplearse para hacer las composiciones de la invención es un catalizador de Ziegler-Natta, que comprende al menos un metal de transición. Por metal de transición se entiende un metal de los grupos 4, 5 o 6 de la tabla periódica de los elementos (CRC Handbook de Chemistry y Physics, 75ª edición, 1994-95). El metal de transición es preferiblemente titanio y/or circonio. Particularmente se prefiere titanio. Además del metal de transición, el catalizador también contiene preferiblemente magnesio.

- 45 Los catalizadores de Ziegler-Natta preferiblemente se obtienen mediante co-precipitación de al menos un compuesto de metal de transición y de un compuesto de magnesio por medio de un compuesto orgánico halogenado de aluminio. Tales catalizadores son conocidos; han sido divulgados, particularmente, en las patentes US 3901863, US 4929200 y US 4617360 (Solvay). En el procedimiento según la invención, el catalizador se introduce preferiblemente sólo al primer reactor de polimerización; es decir que el catalizador recién hecho no se introduce al reactor de polimerización subsiguiente. La cantidad de catalizador introducido al primer reactor generalmente se ajusta para obtener una cantidad de al menos 0,5 mg de metal de transición por litro de diluyente. La cantidad de catalizador habitualmente no excede 100 mg de metal de transición por litro de diluyente.
- 50

El co-catalizador empleado es preferiblemente un compuesto orgánico de aluminio. Se prefieren compuestos orgánicos de aluminio, no halogenados, de fórmula AlR_3 en la cual R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Trietilaluminio y triisobutilaluminio se prefieren particularmente.

Otro sistema catalizador posible que puede usarse es un "sistema catalizador múltiple", por el cual se entiende una composición, mezcla o sistema que incluye al menos dos compuestos catalizadores diferentes, y cada uno tiene el mismo o diferente grupo de metal, que incluye un "catalizador dual", por ejemplo, un catalizador bimetalico. El uso de un sistema catalizador múltiple hace posible que el producto multimodal se haga en un reactor sencillo. Se prefiere que al menos uno de los catalizadores sea un compuesto catalizador de metaloceno. Cada compuesto catalizador diferente del sistema catalizador múltiple puede residir sobre una partícula sencilla de soporte, en cuyo caso un catalizador dual (bimetalico) es considerado un catalizador soportado. Sin embargo, el término catalizador bimetalico también incluye ampliamente un sistema o una mezcla en los cuales uno de los catalizadores reside sobre una colección de partículas de soporte, y otro catalizador reside en otra colección de partículas de soporte. De preferencia, en este último caso, los dos catalizadores soportados se introducen a un reactor individual, ya sea de modo simultáneo o secuencial, y se realiza la polimerización en presencia del sistema catalizador bimetalico, es decir de las dos colecciones de catalizadores soportados. Como alternativa, el sistema catalizador múltiple incluye una mezcla de catalizadores no soportados en forma de suspensión. Un catalizador puede usarse para producir el componente de alto peso molecular, y el otro puede usarse para producir el componente de bajo peso molecular. El catalizador de bajo peso molecular habitualmente es más sensible a los reactivos determinación de cadena, tales como hidrógeno, que el catalizador de alto peso molecular.

EJEMPLOS

Reactivos usados

TEA	Trietilaluminio
TMA	Trimetilaluminio
Compuesto iónico A	$[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2][B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$
Complejo A	$(C_5Me_4SiMe_2NtBu)Ti(\eta^4-1,3-pentadieno)$
CHEMAX X-997	Agente antiestático, disponible comercialmente en PPC CHEMAX, Inc
Octastat 2000	Agente antiestático, disponible comercialmente en Innospec, Inc

Determinación de propiedades de polímero

Índices de fluidez

Los índices de fluidez se determinan de acuerdo con ISO1133 y se indican en g/10min. Para los polietilenos se aplica una temperatura de 190°C. MI_2 se determina bajo una carga de 2,16 kg, MI_5 se determina bajo una carga de 5 kg y $HLMI$ se determina bajo una carga de 21,6kg.

La densidad del polietileno fue medida de acuerdo con ISO 1183-1 (método A) y la placa de muestra fue preparada de acuerdo con ASTM D4703 (condición C) donde se enfrió a presión a una velocidad de enfriamiento de 15°C/min de 190°C a 40°C. Todas las densidades fueron medidas sobre polietileno no pigmentado, es decir antes de la adición de cualquier aditivo o pigmento.

Análisis reológico dinámico

Las mediciones reológicas dinámicas se llevan a cabo de acuerdo con ASTM D 4440, en un reómetro dinámico (por ejemplo, ARES) con placas paralelas de 25 mm de diámetro de un modo dinámico en una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro ha sido térmicamente estable a 190 °C durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra moldeada mediante compresión, apropiadamente estabilizada (con aditivos anti-oxidantes). Las placas se cierran luego con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para asegurar buen contacto. Después de aproximadamente 5 minutos a 190 °C, las placas se comprimen ligeramente y el polímero excedente se recorta en la circunferencia de las placas. Se permiten otros 10 minutos para estabilidad térmica y para que la fuerza normal disminuya de vuelta a cero. Es decir que todas las mediciones se llevan a cabo después de que las muestras han sido equilibradas a 190 °C durante alrededor de 15 minutos y se corren bajo una cubierta total de nitrógeno.

Inicialmente se llevan a cabo dos experimentos de barrido de esfuerzo (SS) a 190 °C para determinar el esfuerzo viscoelástico que generaría una señal de parte fuerzas que es de más del 10% de la escala inferior del transductor por el intervalo completo de frecuencia (por ejemplo, 0,01 a 100 rad/s). El primer experimento de SS se lleva a cabo con una frecuencia baja aplicada de 0,1 rad/s. Este ensayo se usa para determinar la sensibilidad del par de fuerzas

a baja frecuencia. El segundo experimento de SS se lleva a cabo con una frecuencia alta aplicada de 100 rad/s. Esto es para asegurar que el esfuerzo aplicado seleccionado está bien dentro de la región viscoelástica lineal del polímero de modo que las mediciones reológicas oscilatorias no inducen cambios estructurales al polímero durante el ensayo. Además, se lleva a cabo un experimento de barrido de tiempo (TS) con una frecuencia baja aplicada de 0,1 rad/s al esfuerzo seleccionado (tal como se determina mediante los experimentos de SS) para verificar la estabilidad de la muestra durante el ensayo.

SHI_{2,7/210}

El índice de adelgazamiento por cizalla (SHI) es la proporción de la viscosidad de la resina base de polietileno a diferentes tensiones de cizallamiento y puede servir como una medida de la amplitud de la distribución de peso molecular, tal como se describe en la solicitud de patente EP1909013. En la presente invención, las tensiones por cizallamiento a 2,7 kPa y 210 kPa se usan para la determinación del índice de SHI. Los valores de viscosidades correspondientes se señalarán como $\eta_{2,7\text{kPa}}$ para viscosidad a una tensión de cizalla de 2,7 kPa y $\eta_{210\text{kPa}}$ para viscosidad a una tensión de cizalla de 210 kPa. Adicionalmente, $\eta_{210\text{kPa}}$ que es una viscosidad a una tensión bastante alta de cizalla (o, de modo equivalente altas tasas de cizallamiento, de acuerdo con la regla de Cox-Merz) se considerará como una medida de la capacidad de manufactura (por ejemplo, capacidad de extrudirse) de la resina en el procedimiento considerado de extrusión del tubo.

Módulo elástico

El módulo elástico fue determinado de acuerdo con ISO 178. Los especímenes de ensayo tenían dimensiones de 80 * 10 * 4 mm (longitud * anchura * grosor). Fueron cortados en placas moldeadas por compresión (preparadas de acuerdo con ISO 293). El módulo elástico fue determinado a 23 °C. La longitud del alcance entre los soportes fue de 64 mm, la velocidad de ensayo fue de 2 mm/min. El equipo usado fue un Instron 5544. Los valores reportados son los módulos de segmento determinados entre esfuerzos de 0,05 y 0,25 % y son el promedio de 7 mediciones independientes por resina. Se expresan en MPa.

Preparación de tubos

Los diversos polímeros fueron convertidos en tubos mediante un procedimiento estándar de extrusión de HDPE. Se produjeron tubos de 50 mm de diámetro (proporción estándar de dimensión = 17, la cuales la proporción del diámetro externo nominal al grosor de pared nominal) usando un extrusor de tipo 1-45-30B Krauss Maffei (diámetro de husillo 45 mm). Adicionalmente se produjeron tubos de 110 mm de diámetro (SDR = 11) en un extrusor de tipo 1-60-30B Battenfeld (diámetro de husillo 60 mm).

Las condiciones del procedimiento se seleccionaron para impedir la degradación y la oxidación, tal como se conoce bien por aquellos expertos en la materia. Las extrusiones fueron realizadas con husillos de barrera, que incluyen una sección de alimentación con surcos, y una sección de mezclado y compresión. La producción fue mantenida por debajo de 85% de la producción máxima de los extrusores para asegurar buena soldadura entre las corrientes fundidas a la salida del cabezal del extrusor.

El perfil de temperatura fue:

Área de alimentación	50°C
Temperatura de cilindro	180 -205°C
Temperatura de cabezal	205 -210°C
Temperatura de matriz	205 -210°C
Temperatura de masa fundida	200 -220°C

Se hizo una cantidad de tubos idénticos para proporcionar múltiples muestras para ensayo.

Resistencia al deslizamiento

Fue evaluada la resistencia el deslizamiento en tubos SDR 17 de 50 mm de acuerdo con ISO 1167.

Ensayo de tubo entallado (NPT)

Fue evaluada la resistencia a grietas por estrés por medio del ensayo de tubo entallado, realizado de acuerdo con ISO13479 en tubos SDR 11 de 110 mm. El ensayo fue corrido a 80 °C, a una presión de 9,2 bar.

Se ensayaron tres tubos diferentes para cada resina.

Clasificación de MRS

De la tabla más adelante puede verse que todas las resinas pasan las exigencias europeas (EN1555 - EN12201-ISO4427 - ISO4437) para resistencia al deslizamiento de una resina PE100 (= clasificación MRS10): es decir - al menos 100 horas a 12 MPa, 20°C; al menos 165 horas a 5,5 MPa, 80°C sin falla por fragilidad; al menos 1000 horas a 5 MPa, 80°C.

- 5 Las tensiones extrapoladas registradas vs tiempos de fallo registrados en la tabla más adelante muestran que los tubos hechos a partir de las resinas de los ejemplos de la invención pueden resistir una tensión en circunferencia de un calibre de 10 MPa durante 50 años a 20 °C y puede clasificarse como MRS1Q (= PE100).

- 10 Para resistencia a grieta por tensión, todas las resinas excedieron considerablemente las exigencias (EN1555 - EN12201- ISO4427 - ISO4437) para una resina PE100, en lo concerniente al ensayo de tubo entallado (> 500 horas a 80°C, 9,2 Bares)

Análisis de cromatografía por permeación en gel para la determinación de la distribución de peso molecular

- 15 Se determinó la distribución de peso molecular aparente y promedios asociados, no corregidos para ramificación de cadena larga, mediante cromatografía de permeación en gel usando un Waters 150CV, con cuatro columnas Waters HMW 6E y un detector refractómetro diferencial. El disolvente usado fue 1,2,4 triclorobenceno a 135°C, el cual se estabiliza con BHT, de 0,2 g/litro de concentración y se filtra con un filtro de plata de 0,45 µm de Osmonics Inc. Se prepararon soluciones de polímero con una concentración de 1,0 g/litro a 160°C durante una hora, agitando solamente en los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal fue establecido en 400 µl y la velocidad de flujo nominal fue de 1 ml/min.

Fue construida una calibración relativa usando 13 estándares de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

Estándar de PS	Peso molecular
1	7 520 000
2	4 290 000
3	2 630 000
4	1 270 000
5	706 000
6	355 000
7	190 000
8	114 000
9	43 700
10	18 600
11	10 900
12	6 520
13	2 950

- 20 El volumen de elución, V, fue registrado para cada uno de los estándares de PS. El peso molecular de PS fue convertido luego a un equivalente de PE usando los siguientes parámetros de Mark Houwink $k_{ps} = 1,21 \times 10^{-4}$, $\alpha_{ps} = 0,707$, $k_{pe} = 3,92 \times 10^{-4}$, $\alpha_{pe} = 0,725$. La curva de calibración $Mw_{PE} = f(V)$ fue ajustada luego con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos se hacen con el software Millennium 3.2 de Waters.

- 25 Las fracciones de peso molecular muy bajo (por debajo de 1000 Dalton) fueron excluidas rutinariamente en el cálculo del peso molecular promedio de número, M_n , y de ahí la polidispersidad del polímero, M_w/M_n , para mejorar la integración en el extremo bajo de la curva de peso molecular, lo cual conduce a una mejor reproducibilidad y repetibilidad en la extracción y cálculo de estos parámetros.

Síntesis de catalizador

- 30 Catalizador A

A 9,0 kg de sílice ES70X (disponible en PQ Corporation), previamente calcinada a 400°C durante 5 horas, en 90 litros de hexano se adicionaron 17,03 kg de 0,5 moles de Al/litro de TEA en hexano. Después de agitar 1 hora a 30 °C, se dejó asentar la sílice y se retiró el sobrenadante mediante decantación. El residuo fue lavado luego seis veces con 130 l de hexano y fue resuspendido en 130 l de hexano.

- 35 Se enfriaron 8,68 kg de una solución de tolueno de Ionic Compound A (9,63 % en peso) a 9°C y se adicionaron 300 g de una solución en hexano de TMA (10 % en peso) durante 10 mins. Después de agitar por otros 15 minutos a 9 °C, la solución fue transferida a la suspensión que contenía la sílice tratada con TEA de la etapa previa durante un período de 80 minutos. La mezcla resultante fue bien agitada durante 30 minutos a 20 °C. Luego, fueron adicionados 2,59 kg de una solución de heptano de Complex A (9,31 % en peso) durante un período de 15 minutos y la mezcla fue bien agitada durante otras 2,5 horas a 20°C. Luego, se permitió que la suspensión se asentara y fue retirado el
- 40

sobrenadante mediante decantación. El residuo se lavó luego tres veces con 150 litros de hexano y fue secado al vacío a 45 °C hasta que se obtuvo un polvo verde de flujo libre.

[Al]= 1,16 mmol/g

[Ti]= 35 µmol/g

5 Catalizador B

A 9,8 kg de sílice ES757 (disponible en PQ Corporation), previamente calcinada a 400°C durante 5 horas, en 90 litros de hexano se adicionaron 20,37 kg de 0,5 mol Al/litro de TEA en hexano. Después de agitar 1 hora a 30°C se dejó que se asentara la sílice y se retiró el sobrenadante líquido mediante decantación. El residuo fue lavado cinco veces luego con 130 litros de hexano y fue re-suspendido en 130 litros de hexano. Luego fue adicionado 1 l de una solución de Octastat 2000 en pentano (2g/l) y la suspensión fue agitada durante 15 minutos.

Se enfriaron 8,78 kg de una solución de tolueno de Ionic Compound A (10,94 % en peso) a 5°C y 584 ml de una solución en hexano de TMA (1 mol/l) fueron adicionados durante 10 mins. Después de agitar por otros 20 minutos a 5 °C, la solución fue transferida a la suspensión que contenía la sílice tratada con TEA de la etapa previa durante un período de 80 minutos. La mezcla resultante fue bien agitada durante 3,25 mins a 20°C. Luego fueron adicionados 2,85 kg de una solución en heptano de Complex A (9,51 % en peso) durante un período de 30 minutos y la mezcla fue agitada y en durante otras 3 horas a 20 °C. Luego se dejó que la suspensión se asentara y se retiró el sobrenadante mediante decantación. El residuo fue lavado luego tres veces con 150 l de hexano y secado al vacío a 45 °C hasta que se obtuvo un polvo verde de flujo libre.

[Al]= 1,09 mmol/g

20 [Ti]= 45 µmol/g

Preparación de la resina de polietileno

La manufactura de una composición según la invención fue llevada a cabo en suspensión en isobutano en una reacción de etapas múltiples en dos reactores de bucle con un volumen de 200 l y 300 l respectivamente, y en los ejemplos 2 y 3 también se incluye una pre polimerización en isobutano en un reactor de bucle de 40 l. Los reactores se conectaron en serie, la suspensión del reactor de pre polimerización fue transferida directamente al primer reactor de bucle. El segundo reactor de bucle fue separado del primer reactor de bucle por un dispositivo que hacía posible llevar a cabo continuamente una reducción en la presión.

Isobutano, etileno, hidrógeno, TiBAI (10ppm) y el catalizador preparado tal como se ha descrito antes fueron introducidos continuamente al reactor de prepolimerización y se llevó a cabo la polimerización de etileno en esta mezcla para formar el prepolímero (P). La mezcla que adicionalmente comprendía el prepolímero (P), fue sacada continuamente de dicho reactor de prepolimerización e introducida al primer reactor. En ausencia de una etapa de prepolimerización, el catalizador fue alimentado directamente al primer reactor de bucle. Fueron introducidos continuamente, de manera adicional, isobutano, etileno, hidrógeno TiBAI (10ppm) así como también 1-hexeno al primer reactor de bucle y se llevó a cabo la copolimerización de etileno y 1-hexeno en esta mezcla para obtener un primer copolímero (A) de etileno/1-hexeno. La mezcla, que adicionalmente comprendía el primer polímero (A), fue sacada continuamente de dicho primer reactor y sometida a una reducción en presión (~45°C, 6,0 bares), para retirar al menos una porción del hidrógeno. La mezcla resultante, al menos parcialmente desgasificada de hidrógeno, fue introducida luego continuamente a un segundo reactor de polimerización, al mismo tiempo que etileno, 1-hexeno, isobutano y hidrógeno, y la copolimerización de etileno y 1-hexeno fue llevada a cabo allí para formar el copolímero (B) de etileno/1-hexeno. La suspensión que contenía la composición de polímero fue sacada continuamente el segundo reactor y esta suspensión fue sometida a una reducción final de presión para vaporizar instantáneamente el isobutano, y los reactantes presentes (etileno, 1-hexeno e hidrógeno) y para recuperar la composición en forma de un polvo seco que fue desgasificado adicionalmente a continuación para retirar hidrocarburos residuales. Las otras condiciones de polimerización y las propiedades del copolímero se especifican en la tabla 1.

45 Los paquetes de aditivos incorporados con las resinas en la tabla más adelante durante la composición fueron tal como sigue:

Ejemplo 1 -

Irganox 1010: 1 g/kg

estearato de calcio: 1 g/kg

50 Irgafos 168: 1 g/kg

estearato de zinc: 1 g/kg

Ejemplos 2 y 3 -

Irganox 1010: 2 g/kg

estearato de calcio: 2 g/kg

5 Irgafos 168: 1 g/kg

TABLA 1

EJEMPLO	1	2 (comp)	3
Reactor de prepolimerización			
Catalizador	A	B	B
Isobutano (L/h)	--	72	77
C ₂ (kg/h)	--	0,8	0,8
H ₂ (g/h)	--	0,6	0,4
T(°C)	--	23,3	25,6
Tiempo de residencia (h)	--	0,56	0,52
Fracción de prepolímero P (% en peso)	--	2	2
Reactor 1			
Isobutano (L/h)	126	122	127
C ₂ (kg/h)	22,0	20,4	20,8
1-hexeno (kg/h)	0,1	--	0,2
H ₂ (g/h)	14,0	13,9	11,0
CHEMAX (ppm)	--	8,7	7,2
T (°C)	65	70	70
Presión (bar)	37,4	37,2	37,9
Tiempo de residencia (h)	1,26	1,28	1,23
Fracción de polímero A p1 (% en peso)	50	49	49,5
Propiedades de polímero reactor 1			
MI ₂ [8/2] (g/10 min)	445	300	410
Mw (kDa)	20	25	21
Densidad (kg/m ³)	970	972	965
Contenido de comonomero (en peso% - mediante NMR)	0,5	0	
Reactor 2			
Isobutano (L/h)	212	189	199
C ₂ (kg/h)	23,5	22,8	23,6
1-hexeno (kg/h)	0,3	2,4	1,3
H ₂ (g/h)	0,4	0,8	0,7
CHEMAX (ppm)	--	7,5	8,2
T (°C)	80	80	80
Presión (bar)	34,5	37,2	37,3
Tiempo de residencia (h)	1,05	1,16	1,11
Fracción de polímero B (% en peso)	50	49	48,5
Propiedades composición de copolímero			
Productividad g PE/g catalizador)	1441	1769	2347
MI ₅ (g/10 min)	0,25	0,28	0,30
HLMI (g/10 min)	7,4	7,9	7,2
Densidad (kg/m ³)	949	943,3	943,8
Contenido de comonomero (en peso%)	1	2,7	1,4
SHI _{2,7/210}	18,7	19	19,2
η _{210kPa} (kPa.s)	5,40	4,74	4,30
η _{2,7kPa} (kPa.s)	101	90	82
Módulo elástico (MPa)	1229	1028	1106
Ensayo de presión de tubo			
Tiempo de ruptura 20°C, 12,4MPa [h]	2828	65	167
Tiempo de ruptura 20°C, 12,1MPa [h]	> 8700	64	719
Tiempo de ruptura 20°C, 11,8MPa [h]	> 6000	237	> 6000
Tiempo de ruptura 80°C, 5,5MPa [h]	> 9400	268	>9400
Tiempo de ruptura 80°C, 5,2MPa [h]		>1000	

ES 2 664 390 T3

Ensayo de entalladura de tubo 80°C, 9,2 bares [h]		> 9500	> 9500
Clasificación de MRS	10		10

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno que comprende
 - (a) 40-55 % en peso de una fracción de copolímero (A) que comprende etileno y una alfa-olefina de C₄-C₁₀, y que tiene un MI₂ de más de 300 a 800 g/10min, y un peso molecular promedio de peso Mw de 15 a 35 kDa; y
 - 5 (b) 45-60 % en peso de una fracción de copolímero (B) que comprende etileno y una alfa-olefina de C₄-C₁₀, y la composición tiene una densidad no pigmentada de 940 a 956 kg/m³ y un MI₅ de 0,1 a 1 g/10 min.
2. Composición según la reivindicación 1, la cual tiene una distribución de comonomero sustancialmente uniforme o inversa en una o en ambas fracciones (A) y (B).
3. Composición según cualquier reivindicación anterior, la cual comprende 45-55 % en peso de fracción de copolímero de etileno (A) y 45-55 % en peso de fracción de copolímero de etileno (B).
- 10 4. Composición según cualquier reivindicación anterior, la cual tiene una densidad no pigmentada de 942 a 954 kg/m³.
5. Composición según cualquier reivindicación anterior, la cual tiene un $\eta_{210\text{kPa}}$ de menos de 6 kPa.s.
6. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la cual el comonomero tanto en el copolímero (A) como en el copolímero (B) es independientemente 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.
- 15 7. Composición según la reivindicación 3, en la cual el copolímero (A) y el copolímero (B) contienen ambos el mismo comonomero.
8. Composición según cualquier reivindicación anterior, en la cual el copolímero (A) tiene un MI₂ de al menos 320 g/10 min, preferiblemente 320-500 g/10min.
9. Composición según cualquier reivindicación anterior, la cual tiene un MI₅ de 0,2 a 0,7 g/10 min.
- 20 10. Composición según cualquier reivindicación anterior, la cual contiene adicionalmente hasta 10 % en peso, preferiblemente hasta 5 % en peso de un prepolímero.