

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 411**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2011 PCT/EP2011/068796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12055932**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2011 E 11775808 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2632980**

54 Título: **Polímero de sitio único**

30 Prioridad:

28.10.2010 EP 10189292

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

29.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PALMLÖF, MAGNUS;
OMMUNDSEN, ESPEN;
BJÅLAND, ANNE BRITT y
KRAJETE, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 674 411 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

Polímero de sitio único

5 Esta invención se refiere a un polímero de polietileno de sitio único que tiene altos niveles de insaturación, así como a un proceso para la fabricación de ese polímero y al uso de ese polímero en la preparación de artículos reticulados tales como tubos.

10 Un material base ventajoso para tubos reticulados (tubo de PEX) es un polietileno con distribución estrecha del peso molecular (nMWD) con alto potencial de reticulación y bajo contenido de componentes activos de olor. Puede conseguirse una alta reactividad hacia la reticulación asegurando un alto grado de insaturación en el polímero.

15 Se sabe que la nMWD puede conseguirse mediante tecnología de catalizador de sitio único (SSC), pero normalmente estos polímeros tienen un potencial de reticulación relativamente bajo en comparación, por ejemplo, con el polietileno producido con un catalizador de cromo (Cr-PE). El Cr-PE contiene un gran número de insaturaciones que lo hacen fácilmente reticulable.

20 En la catálisis de sitio único, sin embargo, es normal controlar el peso molecular usando hidrógeno y esto supone una diferencia significativa respecto a la estructura del polímero. Cuando una molécula de PE de propagación se termina con hidrógeno, la molécula de polietileno se satura en el extremo y, por tanto, hay bajos niveles de insaturación en el polímero formado. Por lo tanto, es difícil aumentar el contenido de insaturaciones en las resinas SSC PE.

25 Una manera de introducir insaturación en el esqueleto de un polietileno producido mediante un único sitio es emplear dienos u otros compuestos multifuncionales como comonómeros. Sin embargo, estos comonómeros tienen un olor bastante alto, baja reactividad y los comonómeros no reaccionados residuales pueden ser difíciles de retirar, causando propiedades organolépticas inaceptables.

30 Por lo tanto, la ruta convencional para conseguir polímeros altamente insaturados es empleando un catalizador particular que sea de autoterminación, por ejemplo catalizadores de Cr. Los polímeros preparados usando catálisis con Cr típicamente tienen una insaturación por cada molécula de polímero. Se sabe, sin embargo, que estos catalizadores dan polietilenos con una distribución ancha del peso molecular (por ejemplo, valores de Mw/Mn mucho mayores de 10) que no se ven favorecidos en el proceso de reticulación y, puesto que forman oligómeros, están asociados con propiedades organolépticas inaceptables.

35 Una solución podría ser, por lo tanto, usar los materiales de sitio único y tolerar el bajo nivel de insaturación presente y simplemente añadir más agente de reticulación para conseguir el grado de reticulación necesario. Sin embargo, reticular tal polímero requiere niveles mucho más altos de agentes de reticulación o dosis de radiación para conseguir un cierto grado de reticulación. Esto tiene implicaciones de coste, olor y seguridad y no se ve favorecido.

40 Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de producir resinas de polietileno de sitio único (SSC PE) para aplicaciones de tubo de PEX pero con niveles aumentados de insaturación para asemejarse a las insaturaciones del polietileno de cromo, pero con una distribución estrecha del peso molecular y buenas propiedades organolépticas. El polímero debería poseer también buena procesabilidad y los tubos formados a partir del polímero deberían tener propiedades de par de torsión ventajosas.

45 El documento WO2010/049170 divulga polímeros catalizados de sitio único con valores de Mw/Mn menores de 5, pero se usa hidrógeno en su formación. La ausencia de hidrógeno es importante durante la fabricación para conseguir el contenido de insaturación necesario que forma parte de la invención. El hidrógeno se usa tanto en la fase de bucle como de gas en los ejemplos del documento WO2010/049170.

El documento US2003/0130445 describe polímeros de polipropileno que pueden contener etileno como un comonómero, pero estos polímeros no son polietilenos que deben tener un alto contenido de etileno.

55 El resumen del documento JP03-099823 analiza la formación de tubos de polietileno reticulado usando un agente de generación de radicales, un compuesto de silano y polietileno en polvo, donde el número de dobles enlaces por cada 1000 átomos de C es de 0,5 o mayor. No se indican valores de Mw/Mn tan bajos como se requiere en el presente documento.

60 El documento US5446221 no está en el campo de los tubos sino que los polímeros en el mismo están caracterizados por una alta insaturación de tipo etenilideno terminal, en los que el 95 % o más de las cadenas de polímero poseen tal insaturación. Sin embargo, el contenido de etileno de los polímeros en el documento US 5446221 es del 20 al 80 % en peso, y estos polímeros, por lo tanto, son cauchos. A los niveles de contenido de comonómero del documento US5446221 se mostrarán densidades muy bajas.

65

Los inventores han resuelto ahora el problema anterior dándose cuenta de que cuando una molécula de polietileno de propagación se termina por autoterminación, en lugar de terminación con hidrógeno, es probable que la molécula quede mono-insaturada. Esto significa que, en principio, sería posible preparar el SSC PE con una insaturación por molécula y, por lo tanto, asemejarse al rendimiento del polietileno producido con un catalizador de Cr.

Los inventores se han dado cuenta de que la insaturación puede estimularse en un material producido de sitio único evitando el uso de hidrógeno en el proceso de fabricación. Esto permite que la autoterminación domine la reacción de terminación en cadena y permite que se formen grupos finales insaturados. Puesto que se emplea un catalizador de sitio único, se evitan los inconvenientes del uso de Cr-PE, mientras que aún se consigue un producto útil.

Puesto que no se emplea hidrógeno en el proceso de polimerización, sin embargo, no hay un agente que controle el peso molecular. Es esencial, sin embargo, que el peso molecular esté controlado de alguna manera. El fallo a la hora de controlar el peso molecular conduciría a polímeros de alto peso molecular con una distribución ancha del peso molecular y vencería parcialmente la objeción de la invención.

Por lo tanto, los inventores han empleado otros parámetros para conseguir el control del Mw. En particular, los inventores pueden emplear catalizadores con diferentes capacidades de Mw, por ejemplo, metallocenos basados en Hf y Zr como se analiza adicionalmente a continuación. También es posible manipular el peso molecular variando la presión parcial de etileno. Presiones parciales más altas conducen a una mayor actividad del catalizador y presiones parciales más bajas conducen a una menor actividad del catalizador. Puede usarse también el control estricto sobre la temperatura para controlar el peso molecular, y puede utilizarse también el uso de diferentes comonómeros y concentraciones de comonómero para cambiar el peso molecular. Esto permite la formación de polímeros SSC con niveles no característicamente altos de insaturación, al tiempo que tienen también un peso molecular promedio en peso y/o número relativamente bajo.

Por lo tanto, vista desde un aspecto, la invención proporciona un polímero de etileno catalizado de sitio único que comprende etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero que tiene una Mw/Mn de menos de 5, una densidad de al menos 930 kg/m^3 y en el que la cantidad total de insaturaciones en el polímero de etileno (por molécula promedio) es de al menos 0,8.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un polímero de etileno que comprende etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero que tiene una Mw/Mn de menos de 5, una densidad de al menos 930 kg/m^3 y en el que la cantidad total de insaturaciones en el polímero de etileno (por molécula promedio) es de al menos 0,8.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona una composición que comprende un polímero de etileno como se ha definido anteriormente en este documento.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de un polímero de etileno como se ha descrito anteriormente en el presente documento en la fabricación de un tubo, especialmente un tubo reticulado.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un tubo de polímero de etileno reticulado que comprende formar el polímero de etileno como se ha descrito anteriormente en el presente documento en un tubo por extrusión y reticulación del mismo.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un tubo reticulado que comprende un polímero de etileno catalizado de sitio único que comprende etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero que tiene una Mw/Mn de menos de 5, y en el que la cantidad total de insaturaciones del polímero de etileno es de al menos 0,8, en el que dicho tubo tiene un valor máximo del par de torsión de al menos 7 dNm.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un tubo reticulado que comprende un polímero de etileno que comprende etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero que tiene una Mw/Mn de menos de 5 y en el que la cantidad total de insaturaciones del polímero de etileno es de al menos 0,8 en el que dicho tubo tiene un valor máximo del par de torsión de al menos 7 dNm.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un polímero de etileno catalizado de sitio único que comprende etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero que tiene una Mw/Mn de menos de 5, una densidad de al menos 930 kg/m^3 y en el que la cantidad total de insaturaciones en el polímero de etileno es de al menos 0,25/1000 C.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un polímero de etileno que comprende etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero que tiene una Mw/Mn de menos de 5, una densidad de al menos 930 kg/m^3 y en el que la cantidad total de insaturaciones en el polímero de etileno es de al menos 0,25/1000 C.

Polímero de etileno

Las técnicas usadas para medir todos los parámetros en el análisis que sigue y en las exposiciones anteriores, se presentan al comienzo de la sección de ejemplos.

Por polímero de etileno se entiende un polímero en el que el etileno es la unidad de repetición principal, por ejemplo con un 70 % en peso de etileno, preferentemente con al menos un 85 % en peso de etileno.

5 El polímero de etileno de la presente invención tiene una densidad de menos de 955 kg/m^3 , preferentemente menos de 954 kg/m^3 . Idealmente, el polímero tendrá una densidad de al menos 930 kg/m^3 , por ejemplo al menos 935 kg/m^3 . Un intervalo de densidad preferido puede ser de $932\text{-}955 \text{ kg/m}^3$, especialmente de 940 a 955 kg/m^3 . Esta densidad se hace posible mediante la polimerización catalizada de sitio único del polímero de etileno y tiene diversas ventajas. Una densidad de polímero menor que la normal significa que el tubo preparado a partir del mismo es más flexible. Esto es importante, entre otras razones, para tubos destinados, por ejemplo, a calefacción radiante para suelo. 10 Además, una resina base de polímero de etileno de menor densidad significa una menor cristalinidad, lo que a su vez significa que se requiere menos energía para fundir el polímero. Esto da como resultado una velocidad de producción mejorada cuando se fabrican los tubos.

15 El polímero de etileno de la invención preferentemente tiene un MFR_{21} de $5\text{-}50 \text{ g/10 min}$, más preferentemente de 10 a 40 g/10 min , especialmente de 20 a 35 g/10 min . El MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR también es importante para asegurar una capacidad de reticulación suficiente.

20 Los valores de MFR_2 pueden variar de $0,1$ a 5 g/10 min . Idealmente, el valor de MFR_2 está en el intervalo de $0,5$ a 3 g/10 min .

25 Los polímeros de etileno de la invención preferentemente tienen un peso molecular M_w , de al menos 80.000 , preferentemente de al menos 100.000 . Un M_w muy alto no se ve favorecido. El M_w no debería ser mayor de 250.000 , por ejemplo no mayor de 200.000 .

30 Los valores de M_n son preferentemente de al menos 25.000 , más preferentemente de al menos 30.000 , especialmente de al menos 35.000 . Los valores de M_n son preferentemente de 75.000 o menores. No obstante, los valores de M_n son considerablemente mayores que aquellos de los polímeros de Cr-PE, lo que hace que conseguir el mismo nivel de insaturación sea difícil. Puesto que hay simplemente más átomos de carbono en los polímeros de etileno de la invención, es obviamente más difícil mantener un alto contenido insaturado a través de toda la molécula. Sin embargo esto se consigue mediante la invención.

35 El polímero de etileno catalizado de sitio único de la presente invención tiene una distribución estrecha del peso molecular, como se define por su índice de adelgazamiento por cizalladura (SHI). El SHI es la razón de la viscosidad compleja (η^*) a dos tensiones de cizalladura diferentes, y es una medida de la amplitud (o estrechez) de la distribución del peso molecular.

40 De acuerdo con la presente invención, el polímero de etileno tiene un índice de adelgazamiento por cizalladura $\text{SHI}_{1/100}$, es decir, una relación de la viscosidad compleja a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y una tensión de cizalladura de 1 kPa ($\eta^* 1$) y la viscosidad compleja a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y una tensión de cizalla de 100 kPa ($\eta^* 100$), de menos de 5 , preferentemente menos de 3 .

45 Otra manera para medir la distribución del peso molecular (MWD) es por GPC. La distribución del peso molecular (el valor de MWD, es decir, M_w/M_n) de acuerdo con la presente invención es menor de 5 , preferentemente menor de 4 , especialmente menor de 3 . La distribución de peso molecular estrecha mejora la capacidad de reticulación, por ejemplo se requiere menos peróxido o radiación para obtener un cierto grado de reticulación, en comparación con polímeros para tubo conocidos, tales como polímeros catalizados con CrO_3 .

50 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el polímero de etileno tiene una viscosidad compleja a una tensión de cizalladura de $300 \text{ kPa/190 }^\circ\text{C}$, $\eta^* 300 \text{ kPa/190 }^\circ\text{C}$ de menos de 1100 Pa.s .

55 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, el polímero de etileno tiene una viscosidad compleja a una tensión de cizalladura de $0,05 \text{ kPa/190 }^\circ\text{C}$, $\eta^* 0,05 \text{ kPa/190 }^\circ\text{C}$ de menos de 4500 Pa.s , más preferentemente menos de 4.000 Pa.s . El valor mínimo puede ser de 1500 Pa.s . Estos valores ilustran que los polímeros de la invención son fácilmente procesables. Esto es a pesar de los niveles relativamente altos de insaturación en los polímeros. La combinación de buena procesabilidad y altos niveles de insaturación da lugar a un producto polimérico altamente valioso. Este es un producto que puede extraerse fácilmente para formar un tubo y también uno que puede experimentar reticulación con niveles aceptables de adyuvantes de reticulación. Esta es una ventaja importante de la invención.

60 El polímero de etileno de la invención tiene una alta cantidad de grupos insaturados para un polímero producido de sitio único. La "cantidad total de grupos insaturados, es decir, los dobles enlaces carbono-carbono totales" se define como la cantidad combinada de dobles enlaces que se originan a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos trans-vinilideno, si estuvieran presentes. La poliolefina no necesariamente contiene los tres tipos anteriores de dobles enlaces. Sin embargo, cualquiera de los tres tipos, cuando está presente, se calcula como la "cantidad total 65

de dobles enlaces carbono-carbono". La cantidad de cada tipo de doble enlace se mide como se indica a continuación.

5 Un polímero de sitio único típicamente, cuando se usa en presencia de hidrógeno, da lugar a un nivel de insaturación que es muy bajo, típicamente menos de 0,1 insaturaciones por cada 1000 átomos de carbono.

10 El polímero de la invención, preferentemente, contiene dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono en una cantidad total de al menos 0,2/1000 átomos de carbono, preferentemente al menos 0,3/1000 átomos de carbono. El número de insaturaciones puede ser al menos 3, preferentemente al menos 5 veces el de un polímero por lo demás similar preparado en presencia de hidrógeno.

15 Las insaturaciones pueden degradarse en al menos 0,2 grupos trans-vinilideno por cada 1000 C, por ejemplo al menos 0,25 grupos transvinilideno. Además puede haber al menos 0,05 grupos vinilideno por cada 1000 C. Además, puede haber al menos 0,01 grupos vinilideno por cada 1000 C.

La característica más preferida de la invención, sin embargo, es que este nivel de insaturaciones puede conseguirse con una distribución estrecha del peso molecular, y también a un peso molecular valioso.

20 La cantidad total de insaturaciones del polímero de etileno es de al menos 0,8, preferentemente al menos 0,9, especialmente al menos 1, por ejemplo aproximadamente 1 por molécula.

25 Para evitar dudas, la cantidad total de insaturaciones del polímero de etileno se calcula de la siguiente manera. La ilustración se basa en los datos en los ejemplos. El Mn de un polímero es 46000 g/mol. El número de átomos de carbono en la molécula promedio, por lo tanto, es de 46000/14 (puesto que 14 es el Mw del $-\text{CH}_2-$). Es decir 3286 átomos de carbono.

El número de insaturaciones se calcula como 0,354 por 1000 átomos de carbono. Hay por lo tanto, 1,16 insaturaciones por molécula (como promedio). Por lo tanto, el parámetro de insaturaciones totales es 1,16.

30 El polímero de etileno de la invención puede ser multimodal, aunque preferentemente es unimodal para mantener una distribución estrecha del peso molecular. El término "unimodal" significa, en el presente documento, a menos que se indique de otra manera, unimodalidad con respecto a la distribución del peso molecular. La curva de GPC de tal polímero contendrá un único pico.

35 El polímero de etileno de la invención puede ser un homopolímero o un copolímero. Por copolímero se entiende un polímero formado a partir de etileno con al menos otro comonómero, por ejemplo alfa olefina C3-20. Los comonómeros preferidos son alfa-olefinas C3-20, especialmente con 3-8 átomos de carbono. Idealmente, el polímero está exento de dieno y/o polieno.

40 Preferentemente, el comonómero se selecciona del grupo que consiste en propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, especialmente propeno, 1-buteno o 1-hexeno.

45 Los polímeros de la invención pueden comprender un monómero o dos monómeros o más de 2 monómeros. Se prefiere el uso de un único comonómero.

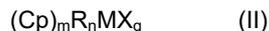
La cantidad de comonómero preferentemente es tal que este comprende 0-3 % en moles, más preferentemente 0-1,5% en moles y, lo más preferentemente, 0-0,5 % en moles del polímero de etileno.

50 Se prefiere, sin embargo, que el polímero de etileno de la invención sea un homopolímero, es decir, que solo contenga etileno.

55 El polímero de etileno de la invención se prepara por polimerización catalizada de sitio único, y tiene una distribución estrecha del peso molecular. El uso de un polímero de etileno catalizado de sitio único da un mejor rendimiento en el ensayo de presión para un nivel de densidad dado que los materiales de la técnica anterior correspondientes. Además, el uso de un polímero de bajo MFR catalizado de sitio único permite usar una menor cantidad de agente de reticulación para alcanzar el grado de reticulación deseado. El polietileno como se ha definido anteriormente puede prepararse usando cualquier catalizador de sitio único convencional, incluyendo metalocenos y no metalocenos bien conocidos en el campo.

60 Preferentemente, dicho catalizador es uno que comprende un metal coordinado por uno o más ligandos de enlace η . Tales metales enlazados con enlace η son típicamente metales de transición del Grupo 3 al 10, por ejemplo Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf. El ligando con enlace η típicamente es un ligando cíclico η^5 , es decir, un grupo ciclopentadienilo homo o heterocíclico opcionalmente con sustituyentes condensados o colgantes. Tales procatalizadores de sitio único, preferentemente de metaloceno, se han descrito ampliamente en la bibliografía científica y de patentes durante aproximadamente veinte años. Los procatalizadores se refieren en el presente documento a dicho complejo de metal de transición.

El procatalizador de metaloceno puede tener una fórmula II:



5 en la que:

cada Cp es, independientemente, un ligando de homo- o heterociclopentadienilo sustituido o no sustituido y/o condensado, por ejemplo un ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido o fluorenilo sustituido o no sustituido;

10 seleccionándose independientemente el uno o más sustituyente(s) opcional(es) de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀ o arilalquilo C₇-C₂₀), cicloalquilo C₃-C₁₂ que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en el resto de anillo, heteroarilo C₆-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -SRⁿ, -PRⁿ₂ o -NRⁿ₂,

15 cada Rⁿ es, independientemente, un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂ o arilo C₆-C₂₀, o por ejemplo, en el caso de -NRⁿ₂, los dos sustituyentes Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están fijados;

R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 átomos de C o 0-4 heteroátomos, en el que el(los) heteroátomo(s) puede(n) ser, por ejemplo, átomos de Si, Ge y/u O, en el que cada uno de los átomos del puente puede llevar sustituyentes independientemente, tales como sustituyentes alquilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, tri(alquil C₁-C₂₀)siloxi o arilo C₆-C₂₀) o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos heteroátomos tales como átomos de silicio, germanio y/u oxígeno, por ejemplo SiR¹₂, en el que cada R¹ es, independientemente, un resto alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀ o tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, tal como trimetilsililo;

20 M es un metal de transición del Grupo 3 a 10, preferentemente del Grupo 4 a 6, tal como el Grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hf, especialmente Hf;

25 cada X es, independientemente, un ligando sigma, tal como H, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, alquinilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, arilalquenilo C₇-C₂₀, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -NRⁿ₂ o -CH₂-Y, en la que Y es arilo C₆-C₂₀, heteroarilo C₆-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, ariloxi C₆-C₂₀, NRⁿ₂, -SRⁿ, -PRⁿ₃, -SiRⁿ₃ o -OSiRⁿ₃;

30 cada uno de los restos de anillo mencionados anteriormente, en solitario o como parte de otro resto, como el sustituyente para Cp, X, Rⁿ o R₁ pueden estar sustituidos adicionalmente, por ejemplo, con alquilo C₁-C₂₀, que puede contener átomos de Si y/u O;

n es 0, 1 o 2, por ejemplo 0 o 1,

m es 1, 2 o 3, por ejemplo 1 o 2,

35 q es 1, 2 o 3, por ejemplo 2 o 3,

en el que m+q es igual a la valencia de M.

Adecuadamente, en cada X como -CH₂-Y, cada Y se selecciona independientemente de arilo C₆-C₂₀, NRⁿ₂, -SiRⁿ₃ u -OSiRⁿ₃. Más preferentemente, X como -CH₂-Y es bencilo. Cada X distinto de -CH₂-Y es, independientemente, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, arilalquenilo C₇-C₂₀ o -NRⁿ₂ como se ha definido anteriormente por ejemplo -N(alquilo C₁-C₂₀)₂.

40 Preferentemente, q es 2, cada X es halógeno o -CH₂-Y, y cada Y es, independientemente, como se ha definido anteriormente.

45 Cp es preferentemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente.

50 En un subgrupo adecuado de los compuestos de fórmula II, cada Cp lleva independientemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes como se han definido anteriormente, preferentemente 1, 2 o 3, tal como 1 o 2 sustituyentes que se seleccionan preferentemente de alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀ (en el que el anillo de arilo en solitario o como parte de un resto adicional puede estar sustituido adicionalmente como se ha indicado anteriormente), -OSiRⁿ₃, en la que Rⁿ es como se ha indicado anteriormente, preferentemente alquilo C₁-C₂₀.

55 R, si está presente, es preferentemente un puente de metileno, etileno o sililo, con lo que el sililo puede estar sustituido como se ha definido anteriormente, por ejemplo un (dimetil)Si=, (metilfenil)Si= o (trimetilsililmetil)Si=; n es 0 o 1; m es 2 y q es dos. Preferentemente, Rⁿ es distinto de hidrógeno.

60 Un subgrupo específico incluye los metalocenos bien conocidos de Zr, Hf y Ti con dos ligandos η-5 que pueden ser ligandos de ciclopentadienilo con enlace tipo puente o sin él, opcionalmente sustituidos por ejemplo con siloxi o alquilo (por ejemplo, alquilo C₁₋₆) como se ha definido anteriormente, o con dos ligandos indenilo con enlace tipo puente o sin él, opcionalmente sustituidos en cualquiera de los restos del anillo, por ejemplo, con siloxi o alquilo como se ha definido anteriormente, por ejemplo en las posiciones 2, 3, 4 y/o 7. Los puentes preferidos son de etileno o -SiMe₂.

65

La preparación de los metallocenos puede llevarse a cabo de acuerdo con o análogamente a los métodos conocidos de la bibliografía, y está dentro de la pericia de un experto en la materia. De esta manera, para la preparación véase, por ejemplo, el documento EP-A-129 368, para ejemplos de compuestos en los que el átomo de metal lleva un ligando -NRⁿ véanse, entre otros, los documentos WO-A-9856831 y WO-A-0034341. Para la preparación véanse también, por ejemplo, los documentos EP-A-260 130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423 101 y EP-A-537 130.

Como alternativa, en un subgrupo adicional de los compuestos de metalloceno, el metal lleva un grupo Cp como se ha definido anterior y adicionalmente un ligando η¹ o η², en el que dichos ligandos pueden estar enlazados o no mediante puente entre sí. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO-A-9613529, cuyos contenidos se incorporan en el presente documento por referencia.

Otros metallocenos preferidos incluyen aquellos de fórmula (I)



en la que cada X es halógeno, alquilo C₁₋₆, bencilo o hidrógeno;

M' es Hf o Zr;

Cp' es un grupo ciclopentadienilo o indenilo opcionalmente sustituido con un grupo o grupos hidrocarbilo C₁₋₁₀ y que está opcionalmente unido mediante puente, por ejemplo mediante un enlace de etileno o dimetilsililo.

Son catalizadores especialmente preferidos dibencil bis-(n-butilciclopentadienil)hafnio y dicloruro de bis-(n-butilciclopentadienil)zirconio.

Los procatalizadores de metalloceno se usan generalmente como parte de un sistema de catalizador que incluye también un activador del catalizador, denominado también cocatalizador. Son activadores útiles, entre otros, compuestos de aluminio, como compuestos de alcoxi aluminio. Son activadores de alcoxi aluminio adecuados, por ejemplo, metilaluminoxano (MAO), hexaisobutilaluminoxano y tetraisobutilaluminoxano. Además, pueden usarse compuestos de boro (por ejemplo un compuesto de fluoroboro tal como trifenilpentafluoroboro o trifentilcarbenio tetrafenilpentafluoroborato ((C₆H₅)₃B+B-(C₆F₅)₄)) como activadores. Los cocatalizadores y activadores y la preparación de tales sistemas de catalizador se conocen bien en el campo. Por ejemplo, cuando se usa un compuesto de alcoxi aluminio como un activador, la razón molar Al/M del sistema de catalizador (Al es el aluminio del activador y M es el metal de transición del complejo de metal de transición) es adecuada de 50 a 500 mol/mol, preferentemente de 100 a 400 mol/mol. Las razones por debajo o por encima de dichos intervalos también son posibles, aunque los intervalos anteriores a menudo son los más útiles.

Si se desea, el procatalizador, la mezcla de procatalizador/cocatalizador o un producto de reacción de procatalizador/cocatalizador pueden usarse en una forma soportada (por ejemplo sobre un portador de sílice o alúmina), una forma no soportada o pueden hacerse precipitar y usarse tal cual. Un modo factible de producir el sistema de catalizador está basado en la tecnología de emulsión, en la que no se usa un soporte externo, sino que el catalizador sólido se forma a partir de la solidificación de gotas de catalizador dispersadas en una fase continua. El método de solidificación y los metallocenos factibles adicionales se describen, por ejemplo, en el documento WO03/051934, que se incorpora en el presente documento como referencia.

También es posible usar combinaciones de diferentes activadores y procatalizadores. Además, pueden usarse aditivos y modificadores y similares como se sabe en la técnica.

Cualquier sistema de catalizador catalíticamente activo que incluye el procatalizador, por ejemplo un complejo de metalloceno, se denomina en este documento como (sistema de) catalizador de sitio único o de metalloceno.

Preparación del polímero reticulable

Para la preparación del polímero de etileno de la presente invención pueden usarse métodos de polimerización bien conocidos para el experto. Pueden emplearse procesos en fase solución, suspensión o gas. Sin embargo, es vital que el hidrógeno no se use en ninguna polimerización. Se emplea idealmente polimerización en suspensión, por ejemplo, en un reactor tipo bucle.

Las condiciones usadas en tal proceso se conocen bien. Para reactores tipo suspensión, la temperatura de reacción generalmente estará en el intervalo de 60 a 110 °C, por ejemplo de 85-110 °C, la presión del reactor generalmente estará en el intervalo de 0,5 MPa a 8 MPa (de 5 a 80 bar), por ejemplo de 5 MPa a 6,5 MPa (de 50 a 65 bar) y el tiempo de residencia generalmente estará en el intervalo de 0,3 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas. El diluyente usado generalmente será un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C, por ejemplo propano. En tales reactores, si se desea, la polimerización puede efectuarse en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión puede llevarse a cabo también a granel, donde el medio de reacción se forma a partir del monómero que se va a polimerizar.

Para reactores en fase gas, la temperatura de reacción usada generalmente estará en el intervalo de 60 a 115 °C, por ejemplo de 70 a 110 °C, la presión del reactor generalmente estará en el intervalo de 1 MPa a 2,5 MPa (de 10 a 25 bar) y el tiempo de residencia generalmente será de 1 a 8 horas. El gas usado comúnmente será un gas no reactivo, tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como propano, junto con monómero, por ejemplo etileno.

Puede preceder una etapa de prepolimerización al actual proceso de polimerización, aunque esto no se prefiere.

Puesto que no se usa hidrógeno para controlar el peso molecular, deben usarse otros modos de controlar el peso molecular. Los inventores han empleado, por lo tanto, otros parámetros para conseguir el control del Mw. En particular, los inventores emplean catalizadores con diferentes capacidades de Mw. La Figura 1 ilustra esto. El catalizador del ejemplo 1 tiene un valor de MFR mayor que el del ejemplo 2. La figura muestra que tiene que añadirse una cantidad de hidrógeno para asegurar que el Mw conseguido por el catalizador 2 coincide con el del catalizador 1. También es posible manipular el peso molecular variando la presión parcial de etileno. Presiones parciales más altas conducen a un aumento de la productividad, aumentando también ligeramente el peso molecular. Puede usarse un control estricto sobre la temperatura para controlar el peso molecular, y puede utilizarse también el uso de diferentes comonómeros y concentraciones de comonómero para cambiar el peso molecular.

De esta manera, las presiones parciales adecuadas de etileno, en particular en una reacción en suspensión, son de 5 MPa a 8 MPa (de 50 a 80 bar). La temperatura de reacción preferentemente es entre 80 y 100 °C. Se prefiere también evitar el uso de hidrógeno completamente en el proceso.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de un polímero de etileno como se ha definido anteriormente, que comprende polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero en presencia de un catalizador de sitio único y en ausencia de hidrógeno, tal como para formar dicho polímero de etileno.

El polímero de etileno de la invención puede combinarse con cualquier otro polímero de interés o usarse por sí mismo como el único material olefínico en un artículo. De esta manera, el polímero de etileno de la invención puede combinarse con los polímeros HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE conocidos, o podría usarse una mezcla de polímeros de etileno de la invención.

El polímero de etileno de la invención puede combinarse con aditivos convencionales, cargas y adyuvantes conocidos en la técnica. Puede contener también polímeros adicionales, tales como polímeros de soporte de las mezclas madres de aditivo. Preferentemente, el polímero de etileno comprende al menos un 50 % en peso de cualquier composición de polímero que contenga el polímero de etileno, preferentemente al menos un 80 % en peso y más preferentemente al menos un 85 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Son antioxidantes y estabilizadores adecuados, por ejemplo, fenoles con impedimentos estéricos, fosfatos o fosfonatos, antioxidantes que contienen azufre, aceptores de radical alquilo, aminas aromáticas, estabilizadores de amina con impedimentos, y combinaciones que contienen compuestos de dos o más de los grupos mencionados anteriormente.

Son ejemplos de fenoles con impedimentos estéricos, entre otros, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (comercializado, por ejemplo, por Degussa con el nombre comercial de Ionol CP), pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato (comercializado, por ejemplo, por BASF con el nombre comercial de Irganox 1010), octadecil-3-3'(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propionato (comercializado, por ejemplo, por BASF con el nombre comercial de Irganox 1076) y 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol (comercializado, por ejemplo, por BASF con el nombre comercial de Alpha-Tocopherol).

Son ejemplos de fosfatos y fosfonatos tris (2,4-di-*t*-butilfenil)fosfito (comercializado, por ejemplo, por BASF con el nombre comercial de Irgafos 168), tetrakis-(2,4-di-*t*-butilfenil)-4,4'-bifenileno-di-fosfonita (comercializado, por ejemplo, por BASF con el nombre comercial de Irgafos P-EPQ) y tris-(nonilfenil)fosfato (comercializado, por ejemplo, por Dover Chemical con el nombre comercial de Doverphos HiPure 4).

Son ejemplos de antioxidantes que contienen azufre dilauriltiopropionato (comercializado, por ejemplo, por BASF con el nombre comercial de Irganox PS 800), y disteariltiodipropionato (comercializado, por ejemplo, por Chemtura con el nombre comercial de Lowinox DSTDB).

Son ejemplos de antioxidantes que contienen nitrógeno 4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina (comercializada, por ejemplo, por Chemtura con el nombre comercial de Naugard 445), polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (comercializado, por ejemplo, por Chemtura con el nombre comercial de Naugard EL-1 7), *p*-(*p*-tolueno-sulfonilamido)-difenilamina (comercializada, por ejemplo, por Chemtura con el nombre comercial de Naugard SA) y *N,N'*-difenil-*p*-fenilendiamina (comercializada, por ejemplo, por Chemtura con el nombre comercial de Naugard J).

ES 2 674 411 T3

Hay combinaciones disponibles en el mercado de antioxidantes y estabilizadores de proceso disponibles también tales como Irganox B225, Irganox B215 e Irganox B561 comercializados por Ciba-Geigy.

5 Son aceptores de ácido adecuados, por ejemplo, estearatos metálicos tales como estearato de calcio y estearato de zinc. Se usan en cantidades generalmente conocidas en la técnica, típicamente de 500 ppm a 10000 ppm y preferentemente de 500 a 5000 ppm.

10 El negro de carbono es un pigmento usado generalmente que también actúa como un protector UV. Típicamente, el negro de carbono se usa en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1,5 al 3,0 % en peso. Preferentemente, el negro de carbono se añade como una mezcla madre donde este se premezcla con un polímero, preferentemente polietileno de alta densidad (HDPE) en una cantidad específica. Las mezclas madre adecuadas, son, entre otras, HD4394, comercializada por Cabot Corporation y PPM 1805 por Poly Plast Muller. Puede usarse también óxido de titanio como un protector de UV.

15 Tubo

El polímero de la invención es reticulable y es ideal para su uso en la formación de tubos reticulados. La reticulación del polímero/tubo puede conseguirse de modos convencionales, por ejemplo usando peróxido, irradiación o reticulantes de silano. En la reticulación con peróxido, la reticulación tiene lugar por adición de compuestos de peróxido tales como dicumil peróxido, que forma radicales libres. La reticulación puede conseguirse también por irradiación o usando silanos.

20 A una cantidad predeterminada de peróxido o irradiación, puede usarse un polímero de menor peso molecular (mayor MFR) que en la técnica anterior. De acuerdo con la presente invención, la ausencia de una cola de peso molecular muy bajo en los polímeros de catalizador de sitio único da como resultado una capacidad de reticulación mejorada.

25 Los polímeros de bajo peso molecular requieren una mayor cantidad de peróxido para conseguir una estructura de red eficiente.

30 Se prefiere la reticulación con peróxido, especialmente con 2,5-dimetil-2,5-diterc-butilperoxi hexino (conocido comercialmente como Triganox 145 E85).

35 Los polímeros de la invención pueden presentar un grado de reticulación de al menos el 55 %, por ejemplo al menos el 58 %, según se mide de acuerdo con ASTM D 2765-01, Método A, cuando se usa un 0,4 % de Triganox 145 E85. (el Triganox 145 E 85 es una solución en aceite que contiene 85 % en peso de peróxido. El peróxido está diluido en el aceite para hacerlo menos peligroso).

40 Se prefiere que el polímero de etileno de la invención tenga un grado de reticulación correspondiente a un par de torsión máximo de al menos 7 dNm después de 3,5 minutos según se mide mediante un dispositivo Monsanto cuando se usa peróxido al 0,4 %, especialmente Trig 145 al 0,4 % (véase lo anterior). El par de torsión máximo es significativamente mayor para los polímeros de etileno de la invención que para otros materiales SSC. Pueden conseguirse también valores de par de torsión máximo de al menos 7,5 dNm.

45 El valor delta del par de torsión es también alto, y puede ser de al menos 7. Cuando se busca la razón de par de torsión, que significa el par de torsión final dividido por el par de torsión inicial, la invención se comporta mucho mejor. La razón de par de torsión puede ser de al menos 30, preferentemente al menos 35, especialmente al menos 40.

50 Adicionalmente, el valor T90 (tiempo en alcanzar el 90 % del valor de reticulación final) es más rápido para los polímeros de la invención que para los polímeros fabricados usando hidrógeno. La presente invención posibilita un grado de reticulación del 60 %, que se consigue en menos de 3 minutos y 30 segundos.

55 Los tubos de acuerdo con la presente invención se producen de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica. Por lo tanto, de acuerdo con un método preferido, la composición de polímero se extruye a través de un troquel anular a un diámetro interno deseado, después de lo cual la composición de polímero se enfría.

60 La extrusora de tubos funciona preferentemente a una temperatura relativamente baja y, por lo tanto, debe evitarse una acumulación excesiva de calor. Se prefieren las extrusoras que tienen una elevada razón de longitud a diámetro L/D, mayor de 15, preferentemente de al menos 20 y en particular de al menos 25. Las extrusoras modernas típicamente tienen una razón L/D de 30 a 35.

65 El fundido de polímero se extruye a través de un troquel anular, que puede estar dispuesto como una configuración de alimentación terminal o alimentación lateral. Los troqueles de alimentación lateral a menudo están montados con su eje paralelo al de la extrusora, lo que requiere un giro en ángulo recto en la conexión a la extrusora. La ventaja de

los troqueles de alimentación lateral es que el mandril puede extenderse a través del troquel y esto permite, por ejemplo, un acceso fácil de una conducción de agua de enfriamiento al mandril.

5 Después de que el fundido plástico deje el troquel, este se calibra al diámetro correcto. En un método, el extruido se dirige a un tubo metálico (manguito de calibrado). El interior del extruido se presuriza de manera que el plástico se presiona contra la pared del tubo. El tubo se enfría usando una camisa o haciendo pasar agua fría sobre el mismo.

10 De acuerdo con otro método, se fija una extensión enfriada con agua al extremo del mandril del troquel. La extensión se aísla térmicamente del mandril del troquel y se enfría con agua que circula a través del mandril del troquel. El extruido se estira sobre el mandril, lo que determina la forma del tubo, y lo mantiene en su forma durante el enfriamiento. Se hace fluir agua fría sobre la superficie exterior del tubo para su enfriamiento.

15 De acuerdo con otro método más, el extruido que sale del troquel se dirige a un tubo que tiene una sección perforada en el centro. Se crea un ligero vacío a través de la perforación para mantener el tubo contra las paredes de la cámara de dimensionado.

Después del dimensionado el tubo se enfría, típicamente en un baño de agua que tiene una longitud de aproximadamente 5 metros o mayor.

20 Los tubos de acuerdo con la presente invención pueden satisfacer los requisitos de la norma PE80 como se define en EN 12201 y EN 1555, alternativamente ISO 4427 e ISO 4437, evaluadas de acuerdo con ISO 9080.

25 En general, los tubos de polímero se fabrican por extrusión de los mismos o, en una menor extensión, por moldeo por inyección. Una planta convencional para extrusión con husillo de tubos de polímero de PEX comprende una extrusora de husillo único o doble, una boquilla, un dispositivo de calibrado, una unidad de reticulación, un equipo de enfriamiento, un dispositivo de tracción y un dispositivo para cortar o para enrollar el tubo. El polímero, preempapado con una cantidad adecuada de peróxido, se extruye en un tubo desde la extrusora y, posteriormente, el tubo se reticula en la unidad de reticulación. Esta etapa del proceso requiere que el tubo tenga suficiente resistencia en estado fundido, de manera que el tubo no reticulado no colapse antes de llegar a la unidad de reticulación. Esta técnica de extrusión con husillo es bien conocida por el experto y no son necesarios aquí detalles particulares adicionales de la misma.

30 Otro tipo de extrusión de tubos de polímero es la denominada extrusión con pistón, donde el polvo de polímero empapado en peróxido se carga de forma discontinua en un cilindro de extrusión y se comprime con un pistón en la zona calentada del cilindro de extrusión. La fusión y reticulación del polímero tienen lugar simultáneamente. Después de que una carga haya sido presionada, el pistón se eleva, el tubo reticulado se expelle y se introduce otra carga de polímero en el cilindro de extrusión.

35 El tubo de la presente invención se prepara por extrusión y, más particularmente, por extrusión con husillo o extrusión con pistón.

40 Como se ha indicado anteriormente, un problema que puede encontrarse, particularmente cuando se aumenta la producción usando un polímero que tiene un mayor MFR, cuando se extruye un tubo de polímero y se reticula en una unidad de reticulación aguas abajo separada, es que la preforma de polímero que deja la extrusora tiene una resistencia insuficiente en estado fundido. Esto puede dar como resultado el colapso de la preforma.

45 De acuerdo con una realización preferida de la invención, este problema de resistencia insuficiente en estado fundido se supera añadiendo una pequeña cantidad de peróxido al polímero antes de la extrusión para descomponer el peróxido durante la extrusión e introducir ramificación de cadena larga en el polímero. La ramificación de cadena larga introducida durante la extrusión da al polímero que sale de la extrusora una resistencia en estado fundido mejorada, de manera que la preforma de tubo no colapsa, sino que mantiene su forma hasta que alcanza la unidad de reticulación aguas abajo, donde se reticula al grado de reticulación final. El peróxido añadido para introducir ramificación de cadena larga debería tener una temperatura de descomposición por debajo de aproximadamente 150 °C para descomponerse fácilmente durante la extrusión. La cantidad de tal peróxido añadido debería ser suficiente para introducir la cantidad deseada de ramificación de cadena larga y, preferentemente, debería ser menor de 500 ppm, más preferentemente 50-500 ppm y aún más preferentemente 100-500 ppm. El peróxido usado para la reticulación del tubo en la unidad de reticulación aguas abajo debería tener una mayor temperatura de descomposición, tal como al menos 150 °C, preferentemente al menos 160 °C y más preferentemente 160-200 °C.

50 La mayor temperatura de descomposición de este segundo peróxido asegura que este no se descompone prematuramente durante la extrusión del polímero.

55 Se apreciará que las características preferidas de los polímeros de la invención como se describen en el presente documento pueden combinarse todas entre sí de cualquier manera.

60

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y la figura. La Figura 1 muestra la respuesta al hidrógeno de los catalizadores de la invención, mostrando que, a hidrógeno cero, el catalizador 1 produce un polímero de mayor MFR que el catalizador 2.

5 Ensayos analíticos

Índice de fusión

10 El índice de fluidez (MFR) se determina de acuerdo con ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad en estado fundido del polímero. El MFR se determina a 190 °C para PE. La carga bajo la cual se determina el índice de fusión normalmente está indicada como subíndice, por ejemplo MFR₂ se mide a una carga de 2,16 kg (condición D), MFR₅ se mide a una carga de 5 kg (condición T) o MFR₂₁ se mide a una carga de 21,6 kg (condición G).

15 La cantidad FRR (razón de caudal) es una indicación de la distribución de peso molecular, y denota la razón de caudales a diferentes cargas. De esta manera, FRR_{21/2} denota el valor de MFR₂₁/MFR₂.

Densidad

20 La densidad del polímero se midió de acuerdo con ISO 1183/1872-2B.

Para el fin de esta invención, la densidad de la combinación puede calcularse a partir de las densidades de los componentes de acuerdo con:

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

25

donde ρ_b es la densidad de la combinación,
 w_i es la fracción en peso del componente "i" en la combinación, y
 ρ_i es la densidad del componente "i".

30

Peso molecular

Se miden Mw, Mn y MWD por cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

35 El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución del peso molecular (MWD = Mw/Mn, en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se miden de acuerdo con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000 equipado con un detector del índice de refracción y viscosímetro en línea con columnas de gel TSK 2 x GMHXL-HT y 1 x G7000HXL-HT de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l 2,6-di *tert*-butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209,5 µl de solución de muestra para cada análisis. El conjunto de columnas se calibró usando calibrado universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con al menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Se usaron las constantes de Mark Houwink tal cual se dan en ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 0.5-4,0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (la misma que la fase móvil) y manteniendo durante como máximo 3 horas, a una temperatura máxima de 160 °C, con agitación suave continua, antes del muestreo y de introducirlo en el instrumento GPC.

45

Como se sabe en la técnica, el peso molecular promedio en peso de una combinación puede calcularse si se conocen los pesos moleculares de sus componentes de acuerdo con:

$$Mw_b = \sum_i w_i \cdot Mw_i$$

50

donde Mw_b es el peso molecular promedio en peso de la combinación,
 w_i es la fracción en peso del componente "i" en la combinación y
 Mw_i es el peso molecular promedio en peso del componente "i".

55

El peso molecular promedio en número puede calcularse usando la regla de mezcla bien conocida

$$\frac{1}{Mn_b} = \sum_i \frac{w_i}{Mn_i}$$

donde Mn_b es el peso molecular promedio en peso de la combinación,
 w_i es la fracción en peso del componente "i" de la combinación y
 Mn_i es el peso molecular promedio en peso del componente "i".

5 Cuantificación de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono por espectroscopía de IR

Se usó espectroscopía de infrarrojos (IR) cuantitativa para cuantificar la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono (C=C). La calibración se consiguió por determinación previa del coeficiente de extinción molar de los grupos funcionales C=C en compuestos modelo representativos, de bajo peso molecular y estructura conocida.

10 La cantidad de cada uno de estos grupos (N) se determinó como el número de dobles enlaces carbono-carbono por cada mil átomos de carbono total (C=C/1000 C) mediante:

$$N = (A \times 14) / (E \times L \times D)$$

15 donde A es la absorbancia máxima definida como altura de pico, E es el coeficiente de extinción molar del grupo en cuestión ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$), L el espesor de película (mm) y D la densidad del material ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

20 La cantidad total de enlaces C=C por cada mil átomos de carbono totales puede calcularse sumando N para los componentes que contienen C=C individuales. Para las muestras de polietileno se registraron espectros de infrarrojo en estado sólido usando un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 2000) sobre películas finas (0,5-1,0 mm) moldeadas por compresión, a una resolución de 4 cm^{-1} , y se analizaron en modo absorción.

25 Para los polietilenos, se cuantificaron tres tipos de grupos funcionales que contenían C=C, cada uno con una absorción característica y cada uno calibrado para un compuesto modelo diferente, dando como resultado coeficientes de extinción individuales:

- vinilo (R-CH=CH₂) a 910 cm^{-1} basado en 1-deceno [dec-1-eno] dando $E = 13,13 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$
- vinilideno (RR'C=CH₂) a 888 cm^{-1} basado en 2-metil-1-hepteno [2-metilhept-1-eno] dando $E = 18,24 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$
- 30 • trans-vinileno (R-CH=CH-R') a 965 cm^{-1} basado en trans-4-deceno [(E)-dec-4-eno] dando $E = 15,14 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$

Para homopolímeros o copolímeros de polietileno se aplicó una corrección basal lineal entre aproximadamente 980 y 840 cm^{-1} .

35 Reología

Se determinan parámetros reológicos tales como el Índice de Adelgazamiento por Cizalladura SHI y la Viscosidad usando un reómetro, preferentemente un reómetro Anton Paar Physica MCR 300 sobre muestras moldeadas por compresión en atmósfera de nitrógeno a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, usando placas de 25 mm de diámetro y una geometría de placa con un hueco de $1,8 \text{ mm}$ de acuerdo con ASTM 1440-95. Los experimentos de cizalladura oscilatorios se realizaron dentro del intervalo de viscosidad lineal de tensión a frecuencias de $0,05$ a 300 rad/s (ISO 6721-10). Se realizaron cinco puntos de medición por cada década. El método se describe en detalle en el documento WO 00/22040.

45 Los valores de módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron como una función de la frecuencia (ω). Se usa η_{100} como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 100 rad/s .

50 El índice de adelgazamiento por cizalladura (SHI), correlacionado con la MWD y es independiente del Mw, se calculó de acuerdo con Heino ("Rheological characterization of Polyethylene fractions" Heino, E. L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11^a (1992), 1, 360-362, y "The influence of molecular structure on some rheological properties of Polyethylene", Heino, E. L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995).

55 El valor de SHI se obtiene calculando las viscosidades complejas a valores dados del módulo complejo y calculando la razón de las dos viscosidades. Por ejemplo, usando los valores de módulo complejo de $2,7 \text{ kPa}$ y 210 kPa , se obtienen entonces η^* ($2,7 \text{ kPa}$) y η^* (210 kPa) a un valor constante del módulo complejo de $2,7 \text{ kPa}$ y 210 kPa , respectivamente. El índice de adelgazamiento por cizalladura $SHI_{2,7/210}$ se define entonces como la razón de las dos viscosidades η^* ($2,7 \text{ kPa}$) y η^* (210 kPa), es decir, $\eta(2,7)/\eta(210)$.

60 No siempre es práctico medir directamente la viscosidad compleja a un valor bajo de la frecuencia. El valor puede extrapolarse llevando a cabo mediciones hacia abajo hacia una frecuencia de $0,126 \text{ rad/s}$, dibujando la representación de viscosidad compleja frente a la frecuencia en una escala logarítmica, dibujando la línea de mejor ajuste a través de los cinco puntos correspondientes a los valores de frecuencia más bajos y leyendo el valor de viscosidad a partir de esta línea.

65

Par de torsión: los polímeros se recibieron en forma de polvos y se tamizaron antes de su uso. Solo se incluyen partículas menores de 2,0 mm de diámetro. Cada muestra se preparó añadiendo 99,3 % en peso de polietileno y 0,3 % en peso de antioxidante, Irganox B225 (recibido de BASF) a un frasco de vidrio. Los frascos se agitaron y, a cada muestra, se le añadió 0,4 % en peso de 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)hexin-3 (Trigonox 145 E85, recibido de Akzo Nobel) gota a gota. El peso de muestra total era de 100 g.

El empapado se realizó por rotación de las muestras durante 20 h en un horno de rotación de Heraeus Instruments a temperatura ambiente.

Después del empapado, el polvo de polímero se moldeó por compresión en discos circulares (Ca: 3 mm de espesor. Diámetro: 40 mm), en una máquina de moldeo por compresión Specac. Esto se realizó a una temperatura de 122 °C, a una presión de 5 kPa durante 2 minutos, seguido de enfriamiento durante 2 minutos a la misma presión. La reticulación se realizó en un reómetro Monsanto (MDR 2000 E), un instrumento que mide el par de torsión (Nm o dNm) frente al tiempo mediante movimientos oscilatorios (0,5 grados con una frecuencia de movimiento de 50 veces por minuto en atmósfera de aire) y, por lo tanto, es posible estudiar en qué momento comienza la reticulación y en qué grado se consigue. Se realizaron mediciones durante 5 minutos a 200 °C sobre dos muestras de cada material.

El Grado de reticulación (XL, %) se midió por extracción con decalina (ASTM D 2765-01, Método A) sobre un material sometido al ensayo en el reómetro. El parámetro t90 es el tiempo que tarda en alcanzarse un 90 % del valor de par de torsión final conseguido después del tiempo de medición completo, en este caso 5 minutos.

Contenido de Comonomero (FTIR)

El contenido de comonomero puede determinarse de una manera conocida basada en la determinación por espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN de 13C.

Preparación del catalizador 1

El complejo de catalizador 1 usado en los ejemplos de polimerización era dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)zirconio soportado sobre sílice, (n-BuCp)₂ZrCl₂.

Se suspendieron 10,0 kg de sílice activada (soporte de sílice amorfo comercial, Sylopol 2056PI, que tenía un tamaño de partícula promedio de 40 μm, proveedor: Grace) en 21,7 kg de tolueno seco a temperatura ambiente. Después, la suspensión de sílice se añadió a 14,8 kg de 30 % en peso de metilalumoxano en tolueno (MAO, suministrado por Albemarle) durante 3 horas. Posteriormente, la mezcla MAO/sílice se calentó a 79 °C durante 6 horas y después se enfrió a temperatura ambiente de nuevo.

La solución resultante se hizo reaccionar con 0,33 kg de (n-BuCp)₂ZrCl₂ en tolueno durante 8 horas a temperatura ambiente.

El catalizador se secó bajo purga de nitrógeno durante 5,5 horas a 50 °C.

El catalizador obtenido tenía una razón molar Al/Zr de 19,5, una concentración de Zr de 0,13 % en peso y una concentración de Al del 7,8 % en peso.

Preparación del catalizador 2

El segundo complejo de catalizador usado en los ejemplos de polimerización era dibencil bis(*n*-butilciclopentadienil)hafnio, (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ y se preparó de acuerdo con el "Ejemplo 2 de Preparación de Catalizador" del documento WO2005/002744, partiendo de dicloruro de bis(*n*-butilciclopentadienil)hafnio (suministrado por Witco).

El catalizador activado respectivo se preparó como en el documento WO2010052266. El catalizador obtenido tenía una razón en moles Al/Hf de 8,7, una concentración de Hf del 0,71 % en peso y una concentración de Al del 34,4 % en peso.

Ejemplo 1

Se polimerizaron dos resinas de SSC PE diferentes en un reactor a escala experimental en una suspensión de isobutano. Cada una de ellas utilizaba diferente tipo de catalizador SS con diferente capacidad de Mw. Comparar las dos resinas posibilita ver las diferencias en el nivel de insaturación debido al hecho de que una de ellas se polimeriza con hidrógeno y la otra sin hidrógeno, pero con un nivel de Mw similar. Las condiciones de polimerización se dan en la Tabla 1. Las características básicas de la resina se dan en la Tabla 2.

Tabla 1

Ensayo n.º	1	2
Catalizador	Cat 1	Cat 2
Hidrógeno (ppm)	0	650
Temperatura (°C)	85	85
Presión de etileno (MPa (bar))	2,1 (21)	2,1 (21)
polímero (g)	372	387
Productividad (gpol/gcat)	600	2060
Actividad (gpol/gcat/h)	470	1790

Tabla 2

	Resina 1	Resina 2
Catalizador	Tipo Zr	Tipo Hf
Densidad, kg/m ³	945	952
MFR2, g/10 min	1,95	1,50
MFR21, g/10 min	33	25
Mw, g/mol	110,000	125,000
Mn, g/mol	46,000	52,000
MWD	2,4	2,4
ETA0,05, Pa.s	3639	4908
ETA300, Pa.s	1051	1141
SHI (1/100)	1,8	1,9
Mw (a partir de la reología), g/mol	114,900	123,300
Trans-vinileno (C=C/1000 C)	0,263	0,032
Vinilo (C=C/1000 C)	0,076	0,008
Vinilideno (C=C/1000 C)	0,015	0,018
Insaturaciones totales (1/1000 C)	0,354	0,058
Carbonos por molécula (es decir Mn/14)	3286	3714
C=C total por molécula	1,16	0,22
Par de torsión (valor mín.), dNm	0,17	0,26
Par de torsión (valor máx.), dNm	7,76	6,76
Delta par de torsión (Máx-Mín)	7,59	6,50
T90, min/s	3,22	3,32
Razón de par de torsión (Máx/Mín)	46	26
Grado XL, %	60,04	53,83

- 5 Puede verse claramente que la Resina 1 se reticula mejor que la Resina 2. Se cree que esto está causado por la mayor cantidad de insaturaciones formadas durante la polimerización sin hidrógeno. El factor principal es el par de torsión máximo, que es significativamente mayor para la Resina 1, incluso si se tiene en cuenta el par de torsión de partida (dependiente de la viscosidad de la resina). El valor delta del par de torsión tiene en cuenta la diferencia. Cuando se observa la razón de par de torsión, lo que significa el par de torsión final dividido por el par de torsión inicial, el ejemplo de la invención tiene un aumento en la eficiencia de reticulación del 77 %. Adicionalmente, el valor de T90 (tiempo para alcanzar el 90 % del valor de reticulación final) es más favorable para la Resina 1. La diferencia entre las muestras es de 10 segundos, que es significativa.

Ejemplo 2

- 15 Se reticularon muestras de las dos resinas en un reómetro Monsanto usando diferentes cantidades de peróxido, de 0,25 % para la Resina 1 y de 0,40 % para la Resina 2. Los pares de torsión máximos son iguales, y los grados de reticulación son iguales. Por lo tanto, puede ahorrarse un % en peso de peróxido.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero de etileno catalizado de sitio único que comprende etileno y, opcionalmente, al menos un comonomero que tiene una Mw/Mn (según se mide en la parte experimental) de menos de 5, una densidad de al menos 930 kg/m³ (ISO 1183/1872-2B) y en el que la cantidad total de insaturaciones del polímero de etileno (por molécula promedio) es de al menos 0,8 (según se mide en la parte experimental).
2. Un polímero de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una densidad de 930 a 955 kg/m³.
- 10 3. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un contenido de etileno (según se mide en la parte experimental) de al menos un 85 % en peso.
4. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un MFR₂₁ de 5 a 50, (ISO1133, condición G).
- 15 5. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un valor de Mn de 25.000 a 75.000 (según se mide en la parte experimental).
- 20 6. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una Mw/Mn de menos de 3.
7. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono en una cantidad total de al menos 0,2/1000 átomos de carbono (según se mide en la parte experimental).
- 25 8. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un homopolímero.
9. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preparado usando un catalizador de metalloceno.
- 30 10. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preparado mediante un catalizador de fórmula (I)
- $$\text{Cp}'_2\text{M}'\text{X}'_2$$
- 35 en la que cada X' es halógeno, alquilo C₁₋₆, bencilo o hidrógeno;
M' es Hf o Zr;
Cp' es un grupo ciclopentadienilo o indenilo opcionalmente sustituido con un grupo o grupos hidrocarbilo C₁₋₁₀ y que está opcionalmente enlazado mediante puente, por ejemplo mediante un enlace de etileno o dimetilsililo.
- 40 11. Una composición que comprende un polímero de etileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10.
12. Uso de un polímero de etileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 en la fabricación de un tubo.
- 45 13. Un proceso para la preparación de un tubo de polímero de etileno reticulado que comprende formar un polímero de etileno catalizado de sitio único que comprende etileno y, opcionalmente, al menos un comonomero que tiene una Mw/Mn (según se mide en la parte experimental) de menos de 5, y en el que la cantidad total de insaturaciones del polímero de etileno (por molécula promedio) es de al menos 0,8 (según se mide en la parte experimental); en un tubo por extrusión y reticulación en ausencia de hidrógeno.
- 50 14. Un tubo reticulado que comprende un polímero de etileno catalizado de sitio único reticulado que comprende etileno y, opcionalmente, al menos un comonomero que tiene una Mw/Mn (según se mide en la parte experimental) de menos de 5, y en el que la cantidad total de insaturaciones del polímero de etileno (por molécula promedio) es de al menos 0,8.
- 55 15. Un tubo de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho tubo tiene un valor máximo del par de torsión de al menos 7 dNm (según se mide en la parte experimental).

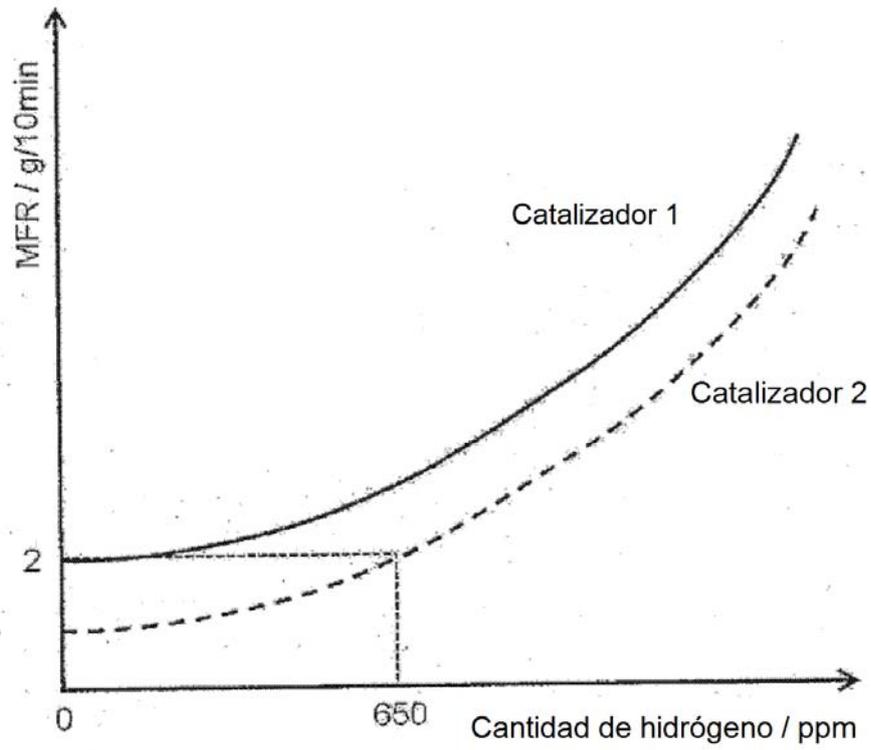


Fig 1