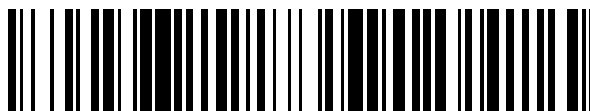


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 671**

51 Int. Cl.:

F16L 9/127 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2015 PCT/EP2015/058824**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162212**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2015 E 15720025 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3077714**

54 Título: **Tubo que comprende una resina de polietileno catalizado por metaloceno**

30 Prioridad:

23.04.2014 EP 14165701

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

26.04.2019

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**LHOST, OLIVIER y
MICHEL, JACQUES**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 710 671 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

Tubo que comprende una resina de polietileno catalizado por metaloceno

Campo de la invención

5 La invención se refiere a tubos que comprenden resinas de polietileno catalizado por metaloceno; preferentemente tubos que comprenden una resina de polietileno catalizado por metaloceno multimodal.

Antecedentes de la invención

10 Frecuentemente se usan materiales poliméricos para preparar tubos adecuados para diversos fines, tales como el transporte de fluidos, es decir, el transporte de líquido o gas, por ejemplo, agua o gas natural, durante el cual el fluido puede presurizarse. Además, el fluido transportado puede tener temperaturas variables. Estos tubos por lo general se preparan a partir de poliolefinas, tales como el polietileno de densidad media y el polietileno de densidad alta.

15 Los tubos de polietileno (PE) generalmente se fabrican por extrusión o por moldeo por inyección. Las propiedades de dichos tubos de PE convencionales producidos por extrusión o moldeo por inyección son suficientes para muchos fines, aunque pueden desearse propiedades mejoradas, por ejemplo, en aplicaciones que requieren alta resistencia a la presión, es decir, tubos sometidos a una presión interna del fluido durante un período de tiempo largo y/o corto.

20 De acuerdo con la norma ISO 9080, los tubos de PE se clasifican según su resistencia mínima requerida, es decir, su capacidad para soportar diferentes esfuerzos hidrostáticos (circulares) durante 50 años a 20 °C sin fracturarse. La norma proporciona un procedimiento definitivo que incorpora una extrapolación usando datos de ensayo a diferentes temperaturas analizadas mediante análisis por regresión lineal múltiple. Los resultados permiten la determinación de valores de diseño específicos del material de acuerdo con los procedimientos descritos en las normas del sistema pertinentes. Este análisis por regresión lineal múltiple se basa en los procedimientos de frecuencia descritos con mayor precisión mediante modelos de $\log_{10}(\text{esfuerzo})$ frente a $\log_{10}(\text{tiempo})$. De este modo, los tubos que soportan un esfuerzo circular de 8,0 MPa (resistencia mínima requerida RMR8,0) se clasifican como tubos PE80 y los tubos que soportan un esfuerzo circular de 10,0 MPa (RMR10,0) se clasifican como tubos PE100.

30 En la actualidad, los materiales de tubo avanzados deben adaptarse a niveles de resistencia a la presión superiores a PE80. Un intento de cumplir con estos requisitos ha sido el aumento de la densidad de la composición de poliolefina utilizada para dichos tubos de presión. Sin embargo, mediante el aumento de la densidad, se reduce la resistencia al crecimiento lento de las fisuras (RCLF), lo que dará como resultado una rotura frágil antes y, por tanto, también tiene un impacto negativo sobre la clasificación de resistencia mínima requerida (RMR). El aumento de densidad también induce una disminución de la flexibilidad.

Otras propiedades que es deseable mejorar o mantener en un alto nivel son la capacidad de procesamiento, el módulo de tracción, la resistencia a la presión a corto plazo y las propiedades de impacto del material del tubo.

35 Hoy en día es difícil producir un tubo flexible que pueda soportar altas presiones durante largos períodos de tiempo y que al mismo tiempo satisfagan los criterios de procesamiento, resistencia al crecimiento lento de las fisuras y resistencia al impacto a bajas temperaturas de los materiales de la clase PE100.

40 Por tanto, se han desvelado intentos de producir grados flexibles de PE100. El documento WO 01/05853 A1 desvela un homopolietileno "ex-único sitio" y mezclas de este homopolietileno con otro polietileno (incluyendo los copolímeros). En particular, en el Ejemplo 19, se desvela una mezcla física del 48 % en peso de un polímero de etileno A que tiene un índice de fusión IF_2 de 26,4 g/10 min y el 52 % en peso de un polietileno de B que tiene una densidad de 0,9148 g/cm³, en la que la resina final tiene una densidad de 0,946 g/cm³, un índice de fusión IF_5 de 1 g/10 min, un IFCA de 4,99 g/10 min y un Mw/Mn de 7,08. Como alternativa, el documento EP2130863 A desvela una composición que comprende un copolímero multimodal de etileno y una o más alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, en la que el copolímero de etileno multimodal tiene una densidad de 0,937 a 0,950 g/cm³, un índice de fusión IF_5 de 0,3 a 3,0 g/10 min, un índice de fusión IF_2 de 0,1 a 2,0 g/10 min, en la que el copolímero multimodal contiene dos fracciones. En particular, el Ejemplo 2 desvela una resina de polietileno que comprende el 33 % en peso de copolímero A que tiene un IF_2 de 164 g/10 min y el 66 % en peso de B que tiene una densidad de 0,9177 g/cm³ y un IFCA de 1,2 que da como resultado una resina que tiene un índice de fusión IF_5 de 0,84 g/10 min, un IFCA de 8,8 g/10 min, una densidad de 0,93894 g/cm³ y un Mw/Mn de 12. Sin embargo, estas solicitudes no han podido demostrar la producción de un grado de PE100 flexible que también tenga un combamiento bajo, una resistencia al crecimiento lento de las fisuras y una resistencia al impacto a bajas temperaturas de los materiales de la clase PE.

55 Por tanto, un objeto que subyace a la presente invención es proporcionar tubos que comprendan resinas de polietileno que puedan soportar altas presiones durante largos períodos de tiempo al mismo tiempo que satisfagan los criterios de procesamiento, resistencia al crecimiento lento de las fisuras y resistencia al impacto a bajas temperaturas de los materiales de la clase PE100.

Sumario de la invención

El descubrimiento de la presente invención es que el objetivo anterior puede conseguirse mediante un tubo como se reivindica en el presente documento.

5 De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona un tubo que comprende al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en el que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en el que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en el que la resina de polietileno comprende:

10 al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF_2 de al menos 50 g/10 min como se determina sobre las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg; en la que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF_5 de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg;

15 y una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C. Preferentemente, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³.

20 Preferentemente, la invención proporciona un tubo que comprende al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en el que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en el que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en el que la resina de polietileno comprende:

25 al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF_2 de al menos 50 g/10 min, como se determina sobre las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg; en el que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³; y

30 en el que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF_5 de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg; y una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.

35 Preferentemente, la suma de los porcentajes en peso de las fracciones A y B en la resina de polietileno suma hasta el 100,0 % y, por tanto, la resina comprende preferentemente al menos el 50 % y como máximo el 70 % en peso de la fracción B. El experto también se dará cuenta de que los porcentajes de la fracción A y B pueden restringirse adicionalmente por las restricciones impuestas a las propiedades de la resina final (tales como la densidad) combinadas con las propiedades de las fracciones individuales (tales como la densidad o el índice de fusión) como se reivindica. Se proporcionan porcentajes preferidos de ambas fracciones en la descripción.

40 La presente invención también abarca un tubo que comprende al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en el que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en el que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en el que la resina de polietileno comprende:

45 al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF_2 de al menos 50 g/10 min como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg;

50 en el que la resina de polietileno tiene un IFCA de al menos 2,0 g/10 min y como máximo 20,0 g/10 min, preferentemente de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 7,0 g/10 min y como máximo 13,0 g/10 min, preferentemente de al menos 9,0 g/10 min y como máximo 12,0 g/10 min, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg; y tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C. Preferentemente, la resina de polietileno

55 tiene un IFCA de como máximo 14,0 g/10 min, determinándose el IFCA de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg, por ejemplo, un IFCA de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min. Preferentemente, la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF_5 de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min como se determina de acuerdo con la

norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg. Preferentemente, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³.

Preferentemente, la invención abarca un tubo que comprende al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en el que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en el que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en el que la resina de polietileno comprende:

al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF₂ de al menos 50 g/10 min como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg;

en el que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF₅ de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg; un IFCA de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, como se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg; y una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C. Preferentemente, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención proporciona al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en la que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en la que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en la que la resina de polietileno comprende:

al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF₂ de al menos 50 g/10 min como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg;

en la que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF₅ de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg; un IFCA de como máximo 14,0 g/10 min, determinándose el IFCA de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg; y una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C. Preferentemente, la resina de polietileno tiene un IFCA de al menos 4,0 y como máximo 14,0 g/10 min, determinándose el IFCA de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg. Preferentemente, la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 5,0, preferentemente de al menos 6,0, siendo Mw el peso molecular promedio en peso y Mn el peso molecular promedio en número. Preferentemente, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³.

La presente invención abarca una resina de polietileno catalizado por metaloceno, que tiene una distribución multimodal de peso molecular y que comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en la que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en la que la resina de polietileno catalizado por metaloceno comprende:

al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF₂ de al menos 50 g/10 min como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg;

en la que la resina de polietileno tiene un IFCA de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 7,0 g/10 min y como máximo 13,0 g/10 min, preferentemente de al menos 9,0 g/10 min y como máximo 12,0 g/10 min, como se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg; y tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C. Preferentemente, la resina de polietileno tiene un IFCA de al menos 4,0 y como máximo 14,0 g/10 min, determinándose el IFCA de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg. Preferentemente, la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 5,0, preferentemente de al menos 7,0, siendo Mw el peso molecular promedio en peso y Mn el peso molecular promedio en número. Preferentemente, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³.

Los presentes inventores han demostrado que los tubos reivindicados pueden soportar altos esfuerzos durante largos períodos de tiempo y satisfaciendo al mismo tiempo los criterios de procesamiento, resistencia al crecimiento lento de las fisuras y resistencia al impacto a bajas temperaturas de los materiales de la clase PE100. Sorprendentemente, los tubos pueden presentar una resistencia hidrostática a largo plazo mayor de lo esperado cuando se usan resinas de polietileno que tienen la densidad reivindicada. Los presentes inventores han descubierto que los tubos son resistentes a altas temperaturas, lo que los hace adecuados para su uso en la distribución de agua caliente. Los presentes inventores han descubierto que los tubos muestran poco o ningún combamiento, lo que hace que la resina de polietileno sea útil para tubos con un diámetro mayor. Los presentes inventores han descubierto que los tubos son flexibles y pueden adaptarse para enrollarse, preferentemente a un radio más pequeño que los materiales de la clase PE100 clásicos.

Las reivindicaciones independientes y dependientes establecen características particulares y preferidas de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes pueden combinarse con las características de las reivindicaciones independientes o dependientes según corresponda. La presente invención se describirá ahora adicionalmente. En los siguientes pasajes, se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto definido de este modo puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o características indicadas como que son preferidas o ventajosas.

Todas las características que se describen a continuación para la resina de polietileno para su uso en el tubo de acuerdo con el primer aspecto de la invención también se aplican haciendo los cambios necesarios al tubo de acuerdo con el tercer aspecto de la invención y a las resinas de acuerdo con el segundo y cuarto aspectos de la invención.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa un gráfico que representa el esfuerzo hidrostático frente al tiempo de fallo para tubos de 32 mm a presión hidrostática a 80 °C fabricados con resina de polietileno 3, resina de polietileno 4, resina de polietileno comparativa 6 y resina comercial XS10N, respectivamente.

La Figura 2 representa un gráfico que representa el esfuerzo hidrostático frente al tiempo de fallo para tubos de 32 mm a presión hidrostática a 20 °C fabricados con resina de polietileno 3, resina de polietileno 4, resina de polietileno comparativa 6 y resinas comerciales XS10N y XRC20B, respectivamente.

La Figura 3 representa un gráfico que representa el esfuerzo hidrostático frente al tiempo de fallo para tubos de 32 mm a presión hidrostática a 20 °C fabricados con resina de polietileno 3 + Viton, resina de polietileno 4 + Viton, resina de polietileno comparativa 6 + Viton y resina comercial XS10N, respectivamente.

La Figura 4 representa un gráfico que representa el esfuerzo medido a 50 °C en función del tiempo para las resinas de polietileno 1-3 y la resina de polietileno comparativa 6.

La Figura 5 representa un gráfico que representa el esfuerzo hidrostático frente al tiempo de fallo a 20 °C para las resinas de polietileno 1, 2 y resina de polietileno 2 + Viton.

La Figura 6 representa un gráfico que representa la fuerza en N frente a la deformación en % medidas para muestras fabricadas con resina de polietileno 1, resina de polietileno 2 y resina de polietileno 2 + Viton y grados comerciales PE100 y PE 80, respectivamente.

La Figura 7 representa un gráfico que representa la viscosidad dinámica frente a la frecuencia medida para la resina de polietileno, la resina de polietileno 2 y los grados de PE100 comerciales y de PE100 de bajo combamiento, respectivamente.

Descripción detallada de la invención

En la descripción de la invención, los términos utilizados han de interpretarse de acuerdo con las siguientes definiciones, a menos que el contexto dicte lo contrario.

Como se usan en el presente documento, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen tanto referentes singulares como plurales, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. A modo de ejemplo, "una resina" significa una resina o más de una resina.

Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto por" como se usan en el presente documento son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene" y son inclusivos o abiertos, y no excluyen miembros, elementos o etapas del procedimiento no mencionados. Se apreciará que las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto por" como se usan en el presente documento comprenden las expresiones "que consiste en", "consiste" y "consiste en".

La mención de puntos terminales también incluye los propios valores de los puntos terminales (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto el 1,0 como el 5,0). Cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento tiene por

objeto incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo.

La referencia en la presente memoria descriptiva a "una sola realización" o "una realización" significa que un rasgo, una estructura o una característica particulares descritos en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, las apariciones de las frases "en una sola realización" o "en una realización" en diversos lugares a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refieren necesariamente a la misma realización, pero podrían hacerlo. Además, los rasgos, las estructuras o las características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como sería evidente para un experto en la materia a partir de la presente divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones que se describen en el presente documento incluyen algunas, pero no otras características que se incluyen en otras realizaciones, se pretende que las combinaciones de características de diferentes realizaciones estén dentro del ámbito de la invención y formen diferentes realizaciones, como entenderían los expertos en la materia. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas puede usarse en cualquier combinación.

Ahora se exponen las declaraciones (características) y las realizaciones preferidas de los tubos y resinas y procedimientos de la presente invención. Cada declaración y realización de la invención definida de este modo puede combinarse con cualquier otra declaración y/o realizaciones a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

Las declaraciones numeradas de la presente invención son:

1. Un tubo que comprende al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en el que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en el que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en el que la resina de polietileno comprende:

al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno,

preferentemente en el que la fracción A tiene un índice de fusión IF_2 de al menos 50 g/10 min como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg:

preferentemente en la que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF_5 de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min, preferentemente al menos 0,15 g/10 min y como máximo 0,80 g/10 min, preferentemente al menos 0,15 g/10 min y como máximo 0,60 g/10 min, como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg;

en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C, preferentemente en la que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9200 g/cm³.

2. Un tubo que comprende al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en el que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en el que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en el que la resina de polietileno comprende:

al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF_2 de al menos 50 g/10 min, como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg; en la que la resina de polietileno tiene un $IFCA$ de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 7,0 g/10 min y como máximo 13,0 g/10 min, preferentemente de al menos 9,0 g/10 min y como máximo 12,0 g/10 min, como se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg; y

en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C, preferentemente en la que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9200 g/cm³.

3. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 o 2, en el que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF_5 de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min, preferentemente al menos 0,15 g/10 min y como máximo 0,80 g/10 min, preferentemente al menos 0,15 g/10 min y como máximo 0,60 g/10 min, como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg; y un $IFCA$ de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 7,0 g/10 min y como máximo 13,0 g/10 min, como se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO

ES 2 710 671 T3

1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

4. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 3, en el que la fracción B es un copolímero de polietileno, que es un copolímero de etileno y al menos una alfa olefina C3-C12, preferentemente 1-hexeno.

5. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 4, en el que la fracción de polietileno A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas de al menos 0,0050 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno catalizado por metaloceno, preferentemente de al menos 0,007 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno, preferentemente de al menos 0,008 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno, preferentemente de al menos 0,010 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno, preferentemente de al menos 0,015 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno, de al menos 0,020 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno.

6. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 5, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene un IFCA de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min como se determina usando el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 Condición G a temperatura de 190 °C y con una carga de 21,6 kg, preferentemente de al menos 5,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 6,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 7,0 g/10 min y como máximo 13,0 g/10 min, preferentemente de al menos 9,0 g/10 min y como máximo 12,0 g/10 min.

7. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 6, en el que la relación del IFCA de la resina de polietileno con respecto al IFCA de la fracción de polietileno B es como máximo 50, determinándose el IFCA de la resina de polietileno de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: Condición G de 1997 con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg, en el que cuando la fracción B se prepara en el segundo reactor de al menos dos reactores conectados en serie se calcula el IFCA de la fracción de polietileno B.

8. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 7, que comprende al menos el 50 % en peso y como máximo el 70 % en peso de fracción de polietileno B.

9. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 8, en el que la relación del IFCA de la resina de polietileno catalizado por metaloceno con respecto al IFCA de la fracción de polietileno B es como máximo 100, preferentemente como máximo 90, preferentemente como máximo 80, preferentemente como máximo 70, preferentemente como máximo 60, preferentemente como máximo 50, preferentemente como máximo 40, midiéndose el IFCA de la resina de polietileno de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg, calculándose el IFCA de la fracción de polietileno B cuando la fracción B se prepara en el segundo reactor de al menos dos reactores conectados en serie; preferentemente, la relación del IFCA de la resina de polietileno catalizado por metaloceno con respecto al IFCA de la fracción de polietileno B es de al menos 10 y como máximo 50; más preferentemente, la relación del IFCA de la resina de polietileno con respecto al IFCA de la fracción de polietileno B es al menos 10 y como máximo 50, preferentemente al menos 20 y como máximo 45, preferentemente al menos 25 y como máximo 45, preferentemente al menos 30 y como máximo 45.

10. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 9, en el que la fracción de polietileno A tiene un IF₂ de al menos 50 g/10 min y de como máximo 1000 g/10 min, preferentemente de al menos 60 g/10 min y de como máximo 500 g/10 min, preferentemente de al menos 70 g/10 min y de como máximo 300 g/10 min, preferentemente de al menos 70 g/10 min y de como máximo 250 g/10 min, preferentemente de al menos 80 g/10 min y de como máximo 250 g/10 min, preferentemente de al menos 80 g/10 min y de como máximo 230 g/10 min, preferentemente de al menos 80 g/10 min y de como máximo 200 g/10 min; preferentemente, la fracción de polietileno A tiene un IF₂ de al menos 60 g/10 min, preferentemente de al menos 70 g/10 min, preferentemente de al menos 80 g/10 min.

11. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 10, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 5,0; preferentemente de al menos 5,0 y de como máximo 40,0, preferentemente de al menos 5,0 y de como máximo 30,0, preferentemente de al menos 5,0 y de como máximo 25,0, preferentemente de al menos 5,0 y de como máximo 20,0, preferentemente de al menos 5,0 y de como máximo 15,0, preferentemente de al menos 5,0 y de como máximo 14,0, preferentemente de al menos 5,0 y de como máximo 12,0, por ejemplo, de al menos 5,0 y de como máximo 10,0, por ejemplo, de al menos 5,0 y de como máximo 9,0, siendo Mw el peso molecular promedio en peso y siendo Mn el peso molecular promedio en número.

12. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 11, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 6,0; preferentemente de al menos 6,0 y de como máximo 40,0, preferentemente de al menos 6,0 y de como máximo 30,0, preferentemente de al menos 6,0 y de como máximo 25,0, preferentemente de al menos 6,0 y de como máximo 20,0, preferentemente de al menos 6,0 y de como máximo 15,0, preferentemente de al menos 6,0 y de como máximo 14,0, preferentemente de al menos 6,0 y de como máximo 12,0, por ejemplo, de al menos 6,0 y de como máximo 10,0, por ejemplo, de al menos 6,0 y de como máximo 9,0, siendo Mw el peso molecular promedio en

peso y siendo Mn el peso molecular promedio en número.

13. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 12, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de al menos 6,5; preferentemente de al menos 6,5 y de como máximo 40,0, preferentemente de al menos 6,5 y de como máximo 30,0, preferentemente de al menos 6,5 y de como máximo 25,0, preferentemente de al menos 6,5 y de como mucho 20,0, preferentemente de al menos 6,5 y de como máximo 15,0, preferentemente de al menos 6,5 y de como máximo 14,0, preferentemente de al menos 6,5 y de como máximo 12,0, por ejemplo, de al menos 6,5 y de como máximo 10,0, por ejemplo, de al menos 6,5 y de como máximo 9,0, siendo M_w el peso el peso molecular promedio y siendo M_n el peso molecular promedio en número.

14. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 13, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene una resistencia a la fisura por esfuerzo de al menos 320 horas, preferentemente de al menos 500 horas, preferentemente de al menos 1000 horas, preferentemente de al menos 1500 horas, como se determina usando el ensayo de fluencia de entalla completa (EFEC, del inglés *Full Notched Creep Test*) de acuerdo con la norma ISO 16770 a 90 °C con una restricción de 4,0 MPa en NM-5 al 2 %; o en el que la resina de polietileno tiene una resistencia a la fisura por esfuerzo de al menos 6400 horas, preferentemente al menos 8760 horas, preferentemente al menos 10000 horas, como se determina usando el ensayo de fluencia de entalla completa (EFEC) de acuerdo con la norma ISO 16770 realizado a 80 °C con una restricción de 4,0 MPa en Arkopal N100 al 2 %; o en el que la resina de polietileno tiene una resistencia a la fisura por esfuerzo de al menos 1700 horas, preferentemente al menos 2700 horas, como se determina usando el ensayo de fluencia de entalla completa (EFEC) de acuerdo con la norma ISO 16770 realizado a 80 °C con una restricción de 4,0 MPa en una solución de Maranyl al 0,5 % en peso en agua.

15. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 14, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno comprende adicionalmente al menos un adyuvante de procesamiento.

16. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 15, en la el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno comprende adicionalmente al menos 100 ppm de al menos un adyuvante de procesamiento, preferentemente un adyuvante de procesamiento a base de silicio o flúor, por ejemplo, un fluoroelastómero; preferentemente fluoro elastómeros fluorados y fluoroplásticos cristalinos o semicristalinos o mezclas de los mismos.

17. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 16, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene un índice de ramificación de cadena larga por reología g_{reo} de como máximo 0,9, preferentemente de como máximo 0,80, preferentemente de como máximo 0,70, por ejemplo, de como máximo 0,65, medido de acuerdo con la fórmula, como se describe en el documento WO 2008/113680: $g_{reo}(PE) = M_w(CET)/M_w(\eta_0, DPM, RCC)$

en la que $M_w(CET)$ es el peso molecular promedio en peso obtenido a partir de cromatografía de exclusión por tamaño expresado en kDa;

y en la que $M_w(\eta_0, DPM, RCC)$ se determina de acuerdo con lo siguiente, también expresado en kDa: $M_w(\eta_0, DPM, RCC) = \exp(1,7789 + 0,199769 \ln M_n + 0,209026 (\ln \eta_0) + 0,955 (\ln \rho) 0,007561 (\ln M_z) (\ln \eta_0) + 0,02355 (\ln M_z)^2)$ en la que la viscosidad de cizalla cero η_0 en Pa*s se obtiene a partir de un experimento de barrido de frecuencia combinado con un experimento de fluencia, con el fin de prolongar el intervalo de frecuencias a valores hasta 10-4 s-1 o inferiores, y tomando el supuesto habitual de la equivalencia de la frecuencia angular (rad/s) y la velocidad de cizalla; en la que la viscosidad de cizalla cero η_0 se estima ajustando con la curva de flujo de Carreau-Yasuda (η -W) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de cizalla oscilante en equipos ARES-G2 (fabricados por TA Instruments) en el dominio de viscoelasticidad lineal; en la que la frecuencia circular (W en rad/s) varía de 0,05-0,1 rad/s a 250-500 rad/s, normalmente 0,1 a 250 rad/s y el esfuerzo de cizalla es normalmente del 10 %. En la práctica, el experimento de fluencia se realiza a una temperatura de 190 °C con atmósfera de nitrógeno con un nivel de esfuerzo de manera que después de 1200 s el esfuerzo total sea inferior al 20 %; en el que el aparato utilizado es un AR-G2 fabricado por TA Instruments; preferentemente, la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene un índice de ramificación de cadena larga por reología g_{reo} de como máximo 0,90, por ejemplo, como máximo 0,80, por ejemplo, como máximo 0,70, por ejemplo, como máximo 0,65, por ejemplo, al menos 0,40.

18. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 17, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno comprende al menos el 30,0 % en peso y como máximo el 50,0 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 40,0 % en peso y como máximo el 49,9 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 43,0 % en peso y como máximo el 49,9 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 45,0 % en peso y como máximo el 49,9 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 45,0 % en peso y como máximo el 49,0 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 46,0 % en peso y como máximo el 49,8 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 47,0 % en peso y como máximo el 49,5 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 48,0 % en peso y como máximo el 49,0 % en peso de fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno.

hidrógeno o XR', en el que X se elige entre el Grupo 14 de la Tabla Periódica (preferentemente carbono), oxígeno o nitrógeno y cada R' es igual o diferente y se elige entre hidrógeno o un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X, preferentemente R es un grupo hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *terc*-butilo; R'' es un puente estructural entre los dos indenilos o indenilos tetrahidrogenados que comprende un radical alquileo C₁-C₄, un dialquil germanio, silicio o siloxano, o un radical alquil fosfina o amina; Q es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno, preferentemente Q es F, Cl o Br; y M es un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica o vanadio.

26. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 25, en el que el metaloceno se selecciona entre el grupo que comprende dicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio (Cp₂ZrCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil) titanio (Cp₂TiCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil) hafnio (Cp₂HfCl₂), dicloruro de bis(tetrahidroindenil) circonio y dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienil) circonio, dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil) circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenilinden-1-il) circonio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) circonio y dicloruro de dimetilmtilen [1-(4-*terc*-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il) circonio. Más preferentemente, el metaloceno es dicloruro de etilen-bis(tetrahidroindenil) circonio o difluoruro de etileno-bis(tetrahidroindenil) circonio.

27. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 26, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno se prepara en fase de suspensión, gas o solución.

28. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 27, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno se prepara en dos o más reactores conectados en serie, que comprenden al menos un primer reactor y al menos un segundo reactor, preferentemente reactores de tipo bucle, más preferentemente reactores de tipo bucle de suspensión, mucho más preferentemente reactores de tipo bucle completos de líquidos.

29. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 28, en el que cada fracción se prepara en diferentes reactores de al menos dos reactores de tipo bucle conectados en serie, preferentemente en el que la resina de polietileno se obtiene mediante la operación de los al menos dos reactores en diferentes condiciones de polimerización.

30. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 29, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno que tiene una distribución multimodal de peso molecular se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:

- (a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metaloceno, opcionalmente hidrógeno y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, opcionalmente un componente de alquil aluminio, en al menos un primer reactor de tipo bucle de suspensión; polimerizar el monómero de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia del catalizador de metaloceno e hidrógeno opcional, en dicho primer reactor de tipo bucle de suspensión para producir una primera fracción de polietileno;
- (b) alimentar la primera fracción de polietileno a un segundo reactor de tipo bucle de suspensión conectado en serie al primer reactor de tipo bucle de suspensión y, en el segundo reactor de tipo bucle de suspensión, polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno y opcionalmente hidrógeno, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, produciendo de este modo la resina de polietileno catalizado por metaloceno.

31. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 30, en el que el agente anti-deposición de suciedad se selecciona entre el grupo que comprende copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno; N,N-bis-(2-hidroxi-*etil*)-alquilamina(C₁₀-C₂₀); bis(2-hidroxi-*etil*)cocoamina); (N,N-bis(2-hidroxi-*etil*)alquilamina); agente anti-deposición de suciedad que comprende >50 % de cloruro de dicocoalquildimetil-amonio, aproximadamente el 35 % de 1-hexeno, <2 % de isopropanol y <1 % de hexano; N,N-bis(2-hidroxi-*etil*) alquilamina; ácido dodecilsulfónico; agente anti-deposición de suciedad que comprende aproximadamente el 40-50 % de tolueno, aproximadamente el 0-5 % de propan-2-ol, aproximadamente el 5-15 % de DINNSA (ácido dinonilnaftasulfónico), aproximadamente el 15-30 % de nafta disolvente, aproximadamente el 1-10 % de polímero secreto comercial que contiene N y aproximadamente el 10-20 % de polímero que contiene S; agente anti-deposición de suciedad que comprende aproximadamente el 10-20 % de alquenos (polímero con dióxido de azufre), aproximadamente el 3-8 % de ácido bencenosulfónico (derivados de 4-C₁₀-13-*sec*-alquilo); agente anti-deposición de suciedad que comprende aproximadamente el 14 % en peso de sulfato de polibuteno, aproximadamente el 3 % en peso de polímero de aminoetanolepíclorhidrina, aproximadamente el 13 % en peso de ácido alquilbencenosulfónico, aproximadamente el 70 % en peso de tolueno y pequeñas cantidades de sal de amonio cuaternario de alcohol alifático alquílico y propílico.

32. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 31, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene una distribución bimodal de peso molecular y comprende dos fracciones de polietileno A y B, teniendo la fracción A un peso molecular menor y una densidad mayor que la fracción B, preparándose cada fracción en diferentes reactores de dos reactores de tipo bucle de suspensión conectados en

serie.

- 5 33. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 32, en el que el comonomero se selecciona entre el grupo que comprende alfa-olefinas C₃-C₂₀ alifáticas, preferentemente entre el grupo que comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno, preferentemente 1-hexeno.
34. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 33, en el que el comonomero es 1-hexeno.
35. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 34, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno que tiene una distribución bimodal de peso molecular se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:
- 10 (a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metaloceno, hidrógeno, opcionalmente uno o más comonomeros de olefina, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, opcionalmente un componente de alquil aluminio, en un primer reactor de tipo bucle de suspensión acuosa; polimerizar el monómero de etileno, en presencia del catalizador de metaloceno e hidrógeno, en dicho primer reactor de tipo bucle de suspensión para producir una primera fracción de polietileno A;
- 15 (b) alimentar la primera fracción de polietileno A en un segundo reactor de tipo bucle de suspensión conectado en serie al primer reactor de tipo bucle de suspensión y, en el segundo reactor de tipo bucle de suspensión, polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno A y opcionalmente hidrógeno, produciendo de este modo la resina de polietileno catalizado por metaloceno.
- 20 36. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 35, en el que la resina de polietileno que tiene una distribución bimodal de peso molecular se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:
- (a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metaloceno, hidrógeno, opcionalmente uno o más comonomeros de olefina, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, opcionalmente un componente de alquil aluminio, en un primer reactor de tipo bucle de suspensión; polimerizar el monómero de etileno, en presencia del catalizador de metaloceno e hidrógeno, en dicho primer reactor de tipo bucle de suspensión para producir una primera fracción de polietileno A;
- 25 (b) alimentar la primera fracción de polietileno A en un segundo reactor de tipo bucle de suspensión conectado en serie al primer reactor de tipo bucle de suspensión y, en el segundo reactor de tipo bucle de suspensión, polimerizar etileno y uno o más comonomeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno y opcionalmente hidrógeno, produciendo de este modo la resina de polietileno catalizado por metaloceno.
- 30 37. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 36, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9460 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9425 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9450 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9445 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9440 g/cm³, preferentemente en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³.
- 40 38. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 37, en el que la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas de dicha fracción A de al menos 0,955 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9550 g/cm³, preferentemente de al menos 0,958 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9580 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,960 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9600 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,963 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9630 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C o calculada a partir del IF₂ medido.
- 45 39. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 38, en el que la fracción B tiene una densidad de al menos 0,9080 g/cm³ y como máximo 0,9300 g/cm³, preferentemente de al menos 0,9085 g/cm³ y como máximo 0,9290 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9090 g/cm³ y como máximo 0,9280 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9095 g/cm³ y como máximo 0,9270 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9100 g/cm³ y como máximo 0,9260 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9105 g/cm³ y como máximo 0,9250 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9110 g/cm³ y como máximo 0,9240 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9115 g/cm³ y como máximo 0,9230 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9120 g/cm³ y como máximo 0,9220 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9125 g/cm³ y como máximo 0,9210 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9130 g/cm³ y como máximo 0,9200 g/cm³.
- 50 40. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 39, en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de al menos
- 55

- 0,9425 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, preferentemente al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9450 g/cm³, preferentemente al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9445 g/cm³, preferentemente al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9440 g/cm³, preferentemente en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³ y en la que la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas de fracción A de al menos 0,955 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9550 g/cm³, preferentemente de al menos 0,958 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9580 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,960 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9600 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,963 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9630 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1505 a una temperatura de 23 °C.
41. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 40, en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente de al menos 0,9425 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, preferentemente al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9450 g/cm³, preferentemente al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9445 g/cm³, preferentemente al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9440 g/cm³, preferentemente en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³ y en el que la fracción B tiene una densidad de al menos 0,9080 g/cm³ y como máximo 0,9300 g/cm³, preferentemente de al menos 0,9085 g/cm³ y como máximo 0,9290 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9090 g/cm³ y como máximo 0,9280 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9095 g/cm³ y como máximo 0,9270 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9100 g/cm³ y como máximo 0,9260 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9105 g/cm³ y como máximo 0,9250 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9110 g/cm³ y como máximo 0,9240 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9115 g/cm³ y como máximo 0,9230 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9120 g/cm³ y como máximo 0,9220 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9125 g/cm³ y como máximo 0,9210 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9130 g/cm³ y como máximo 0,9200 g/cm³.
42. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 41, en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9460 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9425 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9450 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9445 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9440 g/cm³, preferentemente en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³ y en el que la fracción A tiene una densidad de al menos 0,955 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9550 g/cm³, preferentemente de al menos 0,958 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9580 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,960 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9600 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,963 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9630 g/cm³ y en el que la fracción B tiene una densidad de al menos 0,9080 g/cm³ y como máximo 0,9300 g/cm³, por ejemplo de al menos 0,9085 g/cm³ y como máximo 0,9290 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9090 g/cm³ y como máximo 0,9280 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9095 g/cm³ y como máximo 0,9270 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9100 g/cm³ y como máximo 0,9260 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9105 g/cm³ y como máximo 0,9250 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9110 g/cm³ y como máximo 0,9240 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9115 g/cm³ y como máximo 0,9230 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9120 g/cm³ y como máximo 0,9220 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9125 g/cm³ y como máximo 0,9210 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9130 g/cm³ y como máximo 0,9200 g/cm³.
43. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 42, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno tiene un índice de fusión IF₅ de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min, preferentemente al menos 0,15 g/10 min y como máximo 0,80 g/10 min, preferentemente al menos 0,15 g/10 min y como máximo 0,60 g/10 min.
44. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 43, en el que la fracción B tiene un índice de fusión IFCA de como máximo 2,0 g/10 min, preferentemente en el que la fracción B tiene un IFCA de como máximo 1,5 g/10 min, preferentemente como máximo 1,0 g/10 min, preferentemente de como máximo 0,5 g/10 min, por ejemplo, como máximo 0,4 g/10 min, por ejemplo, en el que la fracción B tiene un IFCA de al menos 0,0,1 g/10 min, por ejemplo, al menos 0,02 g/10 min, por ejemplo, al menos 0,04 g/10 min.
45. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 44, en el que la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de como máximo 40,0, preferentemente de como máximo 35,0, preferentemente de como máximo 30,0, preferentemente de como máximo 25,0, preferentemente de como máximo 20,0, preferentemente de como máximo 15,0, preferentemente de como máximo 14,0, preferentemente de como máximo 12,0, preferentemente de como máximo 11,0, preferentemente de como máximo 10,0, preferentemente como máximo 9,0. Preferentemente, la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 4,0, preferentemente de al menos 5,0, preferentemente de al menos 6,0, preferentemente de al menos 6,5, preferentemente de al menos 7,0. Preferentemente, la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn, preferentemente de al menos 4,0 y como máximo 14,0, preferentemente de al menos 5,0 y como máximo 12,0, preferentemente de al menos 6,0 y como máximo 11,0, preferentemente de al menos 6,5 y como máximo 10,0, preferentemente de al menos 6,5 y como máximo 9,0.
46. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 45, en el que la resina de polietileno tiene

ES 2 710 671 T3

una viscosidad de al menos 300 000 Pa*s, preferentemente de al menos 350 000 Pa*s, como se mide usando el Análisis Dinámico Reológico a 190 °C a una frecuencia de 10⁻² rad/s.

- 5 47. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 46, en el que la resina de polietileno comprende al menos 50 ppm de al menos un adyuvante de procesamiento, preferentemente al menos 100 ppm, preferentemente al menos 200 ppm, de al menos un adyuvante de procesamiento, preferentemente un adyuvante de procesamiento a base de silicio o flúor, por ejemplo, un fluoroelastómero.
- 10 48. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 47, en el que el tubo tiene una resistencia del ensayo de presión hidrostática a 0,1 MPa y 20 °C durante al menos 50 años, en el que el tiempo se extrapola basándose en una extrapolación de "log de restricción impuesta – log de tiempo de fallo" como se recomienda en la norma ISO 9080; y en el que la resistencia del ensayo de presión hidrostática se mide en tubos SDR 11 de 32 mm, en los que SDR es la relación del diámetro externo con respecto al espesor.
- 15 49. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 48, en el que la fracción A tiene un IF₂ de al menos 60 g/10 min y de como máximo 250 g/10 min, en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9460 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9425 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9445 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9440 g/cm³, preferentemente en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³.
- 20 50. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 49, en el que la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 5,0, siendo Mw el peso molecular promedio en peso y siendo Mn el peso molecular promedio en número, en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9460 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9425 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9445 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9440 g/cm³, preferentemente en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³.
- 25 51. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 50, en el que la fracción A tiene un IF₂ de al menos 60 g/10 min y de como máximo 250 g/10 min, en el que la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas de al menos 0,955 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9550 g/cm³, preferentemente de al menos 0,958 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9580 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,960 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9600 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,963 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9630 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.
- 30 52. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 51, en el que la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 6,5, siendo Mw el peso molecular promedio en peso y siendo Mn el peso molecular promedio en número, en el que la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas de al menos 0,955 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9550 g/cm³, preferentemente de al menos 0,958 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9580 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,960 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9600 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,963 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9630 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.
- 35 53. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 52, en el que el tubo tiene un tiempo hasta el fallo extrapolado a 20 °C a 10 MPa de acuerdo con la norma F2023 y la norma ASTM F2769-10, realizado en un tubo SDR 11 de 32 mm de al menos 50 años, preferentemente de al menos 60 años, preferentemente de al menos 100 años, preferentemente de al menos 125 años.
- 40 54. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 53, en el que el tubo tiene un tiempo hasta el fallo de acuerdo con la norma ISO 1167, realizado en un tubo SDR 11 de 32 mm a 80 °C con un esfuerzo circular de 5,5 MPa, de al menos 1000 horas y preferentemente al menos 5000 horas.
- 45 55. Una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en la que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, en la que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en la que la resina de polietileno comprende:
- 50 al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF₂ de al menos 50 g/10 min, como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg;
- 55 en la que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF₅ de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg; y una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³ como se

determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C, preferentemente en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, y preferentemente en la que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9200 g/cm³.

5 56. La resina de polietileno catalizado por metaloceno de acuerdo con la declaración 55 o la resina como se menciona (se define) en cualquiera de las declaraciones 1 a 54; en la que la resina de polietileno tiene un IFCA de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 7,0 g/10 min y como máximo 13,0 g/10 min, como se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

10 57. La resina de polietileno catalizado por metaloceno de acuerdo con la declaración 55 o 56 o la resina como se define en cualquiera de las declaraciones 1 a 54, o el tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 53; en el que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³.

15 58. La resina de polietileno catalizado por metaloceno de acuerdo con la declaración 55 o 56 o la resina como se menciona (se define) en cualquiera de las declaraciones 1 a 54; o el tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 53; en el que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9200 g/cm³.

20 59. La resina de polietileno catalizado por metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 55 a 58 o la resina como se menciona en cualquiera de las declaraciones 1 a 54; o el tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 54, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno comprende al menos el 30,0 % y como máximo el 50,0 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 32,0 % y como máximo el 49,9 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 34,0 % y como máximo el 49,8 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 36,0 % y como máximo el 49,7 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 37,0 % y como máximo el 49,6 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 38,0 % y como máximo el 49,5 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 39,0 % y como máximo el 49,4 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 40,0 % y como máximo el 49,3 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 41,0 % y como máximo el 49,2 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 42,0 % y como máximo el 49,1 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 43,0 % y como máximo el 49,0 % en peso de fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno.

30 60. La resina de polietileno catalizado por metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 55 a 59 o la resina como se menciona (se define) en cualquiera de las declaraciones 1 a 54; o el tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 54 o 59, en el que la resina de polietileno catalizado por metaloceno comprende al menos el 50,0 % y como máximo el 70,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,1 % y como máximo el 68,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,2 % y como máximo el 66,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,3 % y como máximo el 64,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,4 % y como máximo el 63,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,5 % y como máximo el 62,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,6 % y como máximo el 61,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,7 % y como máximo el 60,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,8 % y como máximo el 59,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,9 % y como máximo el 58,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 51,0 % y como máximo el 57,0 % en peso de fracción de polietileno B, basándose en el peso total de la resina de polietileno catalizado por metaloceno.

45 61. La resina de polietileno catalizado por metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 55 a 60 o la resina como se menciona (se define) en cualquiera de las declaraciones 1 a 54; o el tubo de acuerdo con una cualquiera de las declaraciones 1 a 54, 59 o 60, en el que la resistencia al impacto Charpy a temperatura fría, como se mide de acuerdo con la norma ISO 179 a -25 °C en kJ/m², es de al menos 10 kJ/m², preferentemente al menos 11 kJ/m², preferentemente al menos 12 kJ/m², preferentemente al menos 13 kJ/m², por ejemplo, al menos 14 kJ/m², por ejemplo, al menos 15 kJ/m².

50 Preferentemente, la presente invención se refiere a un tubo que comprende al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno que tiene una distribución multimodal de peso molecular y que comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, en el que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en el que la resina de polietileno comprende: al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en el que la fracción A tiene un índice de fusión IF₂ de por lo menos 50 g/10 min como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg; en el que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF₅ de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg; en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente en el que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM

60

D-1505 a una temperatura de 23 °C; y preferentemente en el que al menos una de dichas fracciones es un copolímero de polietileno, que es un copolímero de etileno y al menos una alfa olefina C3-C12, preferentemente 1-hexeno.

5 La presente invención también abarca al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, que tiene una distribución multimodal de peso molecular y que comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, en la que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en la que la resina de polietileno comprende: al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF_2 de al menos 50 g/10 min como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma
10 ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg; en la que la resina de polietileno tiene un IFCA de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 7,0 g/10 min y como máximo 13,0 g/10 min, como se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg; en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente en la que la resina de polietileno tiene
15 una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C; y preferentemente, en la que al menos una de dichas fracciones es un copolímero de polietileno, que es un copolímero de etileno y al menos una alfa olefina C3-C12, preferentemente 1-hexeno.

20 La expresión "resina de polietileno", como se usa en el presente documento, se refiere a fibra desmenuzada o polvo de polietileno que se extruye, y/o se funde y/o se granula y puede producirse a través de la formación de compuestos y la homogeneización de la resina de polietileno como se enseña en el presente documento, por ejemplo, con equipo de mezcla y/o extrusora. Como se usa en el presente documento, el término "polietileno" puede usarse como una versión corta de "resina de polietileno".

25 La expresión "fibra desmenuzada" o "polvo", como se usa en el presente documento, se refiere al material de polietileno con la partícula de catalizador duro en el núcleo de cada grano y se define como el material polimérico después de que sale del reactor de polimerización (o el reactor de polimerización final en el caso de múltiples reactores conectados en serie).

30 En condiciones de producción normales en una planta de producción, se espera que el índice de fusión (IF_2 , IFCA, IF_5) sea diferente para las fibras desmenuzadas que para la resina de polietileno. En condiciones de producción normales en una planta de producción, se espera que la densidad sea ligeramente diferente para las fibras desmenuzadas que para la resina de polietileno. A menos que se indique lo contrario, la densidad y el índice de fusión para la resina de polietileno catalizado por metaloceno se refieren a la densidad y el índice de fusión como se miden en la resina de polietileno como se ha definido anteriormente. La densidad de la resina de polietileno se refiere a la densidad del polímero propiamente dicho, sin incluir aditivos tales como, por ejemplo, pigmentos, por
35 ejemplo, carbón negro, a menos que se declare lo contrario.

La invención se refiere a un tubo que comprende al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en el que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B. La resina de polietileno tiene normalmente una distribución multimodal de peso molecular. En una realización, la resina de polietileno tiene una distribución bimodal de peso molecular. En una
40 realización, dicha fracción de polietileno A tiene una distribución monomodal de peso molecular. En una realización, dicha fracción de polietileno B tiene una distribución monomodal de peso molecular. En algunas realizaciones, dicho tubo puede comprender dos o más resinas de polietileno catalizado por metaloceno, en el que cada resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B.

45 Como se usa en el presente documento, la expresión "polietileno monomodal" o "polietileno con una distribución monomodal de peso molecular" se refiere a polietileno que tiene un máximo en su curva de distribución de peso molecular, que también se define como una curva de distribución unimodal. Como se usa en el presente documento, la expresión "polietileno con una distribución bimodal de peso molecular" o "polietileno bimodal" se refiere a un polietileno que tiene una curva de distribución que es la suma de dos curvas de distribución unimodal de peso molecular y se refiere a un producto de polietileno que tiene dos poblaciones distintas, pero posiblemente solapadas, de macromoléculas de polietileno que tienen diferentes pesos moleculares promedio en peso. Como se usa en el presente documento, la expresión "polietileno con una distribución multimodal de peso molecular" o "polietileno multimodal" se refiere a polietileno con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferentemente
50 más de dos curvas de distribución unimodal y se refiere a un producto de polietileno que tiene dos o más poblaciones distintas, pero posiblemente solapadas, de macromoléculas de polietileno que tienen diferentes pesos moleculares promedio en peso. La resina de polietileno multimodal del artículo puede tener una distribución de peso molecular "monomodal aparente", que es una curva de distribución de peso molecular con un solo pico y sin hombro. En una realización, dicha resina de polietileno que tiene una distribución multimodal de peso molecular, preferentemente bimodal, puede obtenerse mediante la mezcla física de dichas al menos dos fracciones de polietileno A y B. En una realización preferida, dicha resina de polietileno que tiene una distribución multimodal, preferentemente bimodal, de peso molecular puede obtenerse mediante la mezcla química de dichas al menos dos
60

fracciones de polietileno A y B, por ejemplo, usando al menos 2 reactores conectados en serie.

La al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno comprende al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno. En algunas realizaciones, la resina de polietileno comprende al menos el 30,0 % en peso y como máximo el 50,0 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 40,0 % en peso y como máximo el 50,0 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 43,0 % en peso y como máximo el 50,0 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 45,0 % en peso y como máximo el 50,0 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 46,0 % en peso y como máximo el 50,0 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 47,0 % en peso y como máximo el 49,5 % en peso de fracción de polietileno A, por ejemplo, al menos el 48,0 % en peso y como máximo el 49,0 % en peso de fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno. En algunas realizaciones, la resina de polietileno comprende al menos el 50 % en peso y como máximo el 70 % en peso de la fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,0 % en peso y como máximo el 60,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,0 % en peso y como máximo el 57,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,0 % en peso y como máximo el 55,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 50,5 % en peso y como máximo el 53,0 % en peso de fracción de polietileno B, por ejemplo, al menos el 51,0 % en peso y como máximo el 52,0 % en peso de fracción de polietileno B, basándose en el peso total de la resina de polietileno.

En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno comprende: al menos el 40 % en peso y como máximo el 50 % en peso de fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno; y al menos el 50 % en peso y como máximo el 60 % en peso de fracción de polietileno B.

En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno comprende: al menos el 43,0 % en peso y como máximo el 50,0 % en peso de fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno; y al menos el 50,0 % en peso y como máximo el 57,0 % en peso de fracción de polietileno B.

En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno comprende: al menos el 48,0 % en peso y como máximo el 50,0 % en peso de fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno; y al menos el 50,0 % en peso y como máximo el 52,0 % en peso de fracción de polietileno B.

En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno comprende: al menos el 48,0 % en peso y como máximo el 49,5 % en peso de fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno; y al menos el 50,5 % en peso y como máximo el 52,0 % en peso de fracción de polietileno B.

En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno comprende: al menos el 48,0 % en peso y como máximo el 49,0 % en peso de fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno; y al menos el 51,0 % en peso y como máximo el 52,0 % en peso de fracción de polietileno B.

La resina de polietileno catalizado por metaloceno que tiene una distribución multimodal de peso molecular, preferentemente bimodal, puede producirse mediante polimerización de etileno y uno o más comonomeros opcionales, opcionalmente hidrógeno, en presencia de un sistema catalítico de metaloceno.

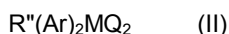
Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno a polietileno. La presente invención se refiere especialmente al polietileno preparado en presencia de un catalizador de sitio único. Entre estos catalizadores, se prefieren los catalizadores de metaloceno. Como se usan en el presente documento, las expresiones "resina de polietileno catalizado por metaloceno" y "polietileno catalizado por metaloceno" son sinónimos y se usan indistintamente y se refieren a un polietileno preparado en presencia de un catalizador de metaloceno.

La expresión "catalizador de metaloceno", o "metaloceno" para abreviar, se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que comprenda átomos de metal unidos a uno o más ligandos. Son catalizadores de metaloceno preferidos los compuestos de metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica, tales como titanio, circonio, hafnio, etc. y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos de uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o derivados de los mismos. La estructura y la geometría del metaloceno pueden variarse para adaptarse a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden normalmente un único sitio de metal, lo que permite un mayor control de la ramificación y la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena de polímero en crecimiento.

En una realización, el catalizador de metaloceno es un compuesto de fórmula (I) o (II):



55 o



en las que los metallocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metallocenos no unidos y los metallocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metallocenos unidos; en

5 en las que dicho metalloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes entre sí,

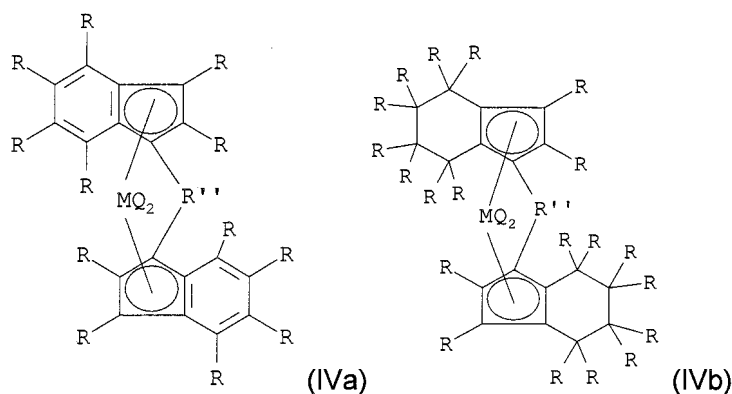
en las que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en las que cada Ar se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo (IND), tetrahydroindenilo (THI) y fluorenilo, en las que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidrosililo, SiR'''_3 en el que R''' es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

en las que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

15 en las que cada Q se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

20 en las que R'' es un grupo o resto divalente que une los dos grupos Ar y se selecciona entre el grupo que consiste en alquileo C_1-C_{20} , germanio, silicio, siloxano, alquifosfina y una amina, y en las que dicho R'' está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidrosililo, SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

25 Preferentemente, el metalloceno comprende un bis-indenilo unido y/o un componente de bis-indenilo tetrahydrogenado unido. En una realización, el metalloceno puede seleccionarse entre una de las siguientes fórmulas (IVa) o (IVb):



30 en las que cada R en la fórmula (IVa) o (IVb) es igual o diferente y se selecciona independientemente entre hidrógeno o XR^v , en el que X se elige entre el Grupo 14 de la Tabla Periódica (preferentemente carbono), oxígeno o nitrógeno y cada R^v es igual o diferente y se elige entre hidrógeno o un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, y $v+1$ es la valencia de X, preferentemente R es un grupo hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, *terc*-butilo; R'' es una unión estructural entre los dos indenilos o indenilos tetrahydrogenados que comprenden un radical alquileo C_1-C_4 , un dialquil germanio, silicio o siloxano o un radical alquil fosfina o amina; Q es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno, preferentemente Q es F, Cl o Br; y M es un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica o vanadio.

35 Cada componente de indenilo o tetrahydroindenilo puede estar sustituido con R de la misma manera o de manera diferente uno de otro en una o más posiciones de cualquiera de los anillos condensados. Cada sustituyente se elige independientemente. Si el anillo de ciclopentadienilo está sustituido, sus grupos sustituyentes preferentemente no son tan voluminosos como para afectar a la coordinación del monómero de olefina con el metal M. Cualquier sustituyente XR^v en el anillo de ciclopentadienilo es preferentemente metilo. Más preferentemente, al menos uno y más preferentemente ambos anillos de ciclopentadienilo no están sustituidos. En una realización particularmente preferida, el metalloceno comprende un bis-indenilo y/o bis-indenilo tetrahydrogenado no sustituidos unidos, es decir, todos los R son hidrógenos. Más preferentemente, el metalloceno comprende un bis-indenilo tetrahydrogenado no sustituido unido.

45

Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metalloceno comprenden, pero no se limitan a, dicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio (Cp_2ZrCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil) titanio (Cp_2TiCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil) hafnio (Cp_2HfCl_2); dicloruro de bis(tetrahidroindenil) circonio, dicloruro de bis(indenil) circonio y dicloruro de bis(n-butyl-ciclopentadienil) circonio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil) circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) circonio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) circonio y dicloruro de dimetilmtilen [1-(4-*terc*-butil-2-metil-ciclopentadienil)(fluoren-9-il) circonio. Más preferentemente, el metalloceno es dicloruro de etilen-bis(tetrahidroindenil) circonio o difluoruro de etilen-bis(tetrahidroindenil) circonio.

Como se usa en el presente documento, la expresión "hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a un resto seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado; cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$; arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$; alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ y arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ o cualquier combinación de los mismos. Son grupos hidrocarbilo de ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo.

Como se usa en el presente documento, la expresión "hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a un resto con la fórmula hidrocarbilo-O-, en la que el hidrocarbilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono como se describe en el presente documento. Los grupos hidrocarboxi preferidos se seleccionan entre el grupo que comprende grupos alquiloxi, alquenoiloxi, cicloalquiloxi o aralcoxi.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarburo saturado lineal o ramificado unido por enlaces carbono-carbono simples que tienen 1 o más átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono. Cuando se usa un subíndice en el presente documento después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo nombrado. De este modo, por ejemplo, alquilo C_{1-12} significa un alquilo de 1 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos de grupos alquilo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, 2-metilbutilo, pentilo y sus isómeros de cadena, hexilo y sus isómeros de cadena, heptilo y sus isómeros de cadena, octilo y sus isómeros de cadena, nonilo y sus isómeros de cadena, decilo y sus isómeros de cadena, undecilo y sus isómeros de cadena, dodecilo y sus isómeros de cadena. Los grupos alquilo tienen la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Como se usa en el presente documento, el término "cicloalquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo cíclico saturado o parcialmente saturado. Los grupos cicloalquilo tienen la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$. Cuando se usa un subíndice en el presente documento después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo nombrado. De este modo, los ejemplos de cicloalquilo C_{3-6} incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

Como se usa en el presente documento, el término "arilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical derivado de un anillo aromático, tal como fenilo, naftilo, indanilo o 1,2,3,4-tetrahidro-naftilo. Cuando se usa un subíndice en el presente documento después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo nombrado.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilarilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo arilo como se define en el presente documento, en el que un átomo de hidrógeno se reemplaza por un alquilo como se define en el presente documento. Cuando se usa un subíndice en el presente documento después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo o subgrupo nombrado.

Como se usa en el presente documento, el término "arilalquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo alquilo como se define en el presente documento, en el que un átomo de hidrógeno se reemplaza por un arilo como se define en el presente documento. Cuando se usa un subíndice en el presente documento después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo nombrado. Los ejemplos de radicales aril C_{6-10} -alquilo C_{1-6} incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo y similares.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilenos", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a grupos alquilo que son divalentes, es decir, con dos enlaces simples para la unión a otros dos grupos. Los grupos alquilenos pueden ser lineales o ramificados y pueden estar sustituidos como se indica en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilenos incluyen metileno ($-\text{CH}_2-$), etileno ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), metilmtileno ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 1-metiletileno ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$), n-propileno ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$), 2-metilpropileno ($-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$), 3-metilpropileno ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$), n-butileno ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$), 2-metilbutileno ($-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$), 4-metilbutileno ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$), pentileno y sus isómeros de cadena, hexileno y sus isómeros de cadena, heptileno y sus isómeros de cadena, octileno y sus isómeros de cadena, nonileno y sus isómeros de cadena, decileno y sus isómeros de cadena, undecileno y sus isómeros de cadena, dodecileno y sus isómeros de cadena. Cuando se usa un subíndice en el presente documento después de un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo nombrado. Por ejemplo, alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ se refiere a un alquilenos que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono.

Los átomos de halógeno de ejemplo incluyen cloro, bromo, flúor y yodo, en los que se prefieren flúor y cloro.

Los catalizadores de metaloceno utilizados en el presente documento se proporcionan preferentemente sobre un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido inerte orgánico o inorgánico, que no sea químicamente reactivo con ninguno de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Los materiales de soporte adecuados para el catalizador soportado incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tal como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metales del Grupo 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. Son materiales de soporte preferidos sílice, alúmina y óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metales del Grupo 2 o 13. Son ejemplos preferidos de dichos óxidos mixtos las sílice-alúminas. El más preferido es un compuesto de sílice. En una realización preferida, el catalizador de metaloceno se proporciona sobre un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, pirógena u otra.

En una realización, el soporte del catalizador de metaloceno es un soporte poroso y preferentemente un soporte de sílice poroso que tiene un área superficial comprendida entre 200 y 900 m²/g. En otra realización, el soporte del catalizador de polimerización es un soporte poroso y preferentemente un soporte de sílice poroso que tiene un volumen de poro promedio comprendido entre 0,5 y 4 ml/g. En otra realización más, el soporte del catalizador de polimerización es un soporte poroso, preferentemente como se describe en el documento US2013/0211018 A1, que se incorpora en el presente documento en su totalidad por referencia.

En algunas realizaciones, el soporte tiene un D50 de como máximo 150 µm, preferentemente de como máximo 100 µm, preferentemente de como máximo 75 µm, preferentemente de como máximo 50 µm, preferentemente de como máximo 25 µm, preferentemente de como máximo 15 µm, preferentemente de como máximo 10 µm, preferentemente de como máximo 8 µm. El D50 se define como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50.

La medición del tamaño de partícula puede realizarse de acuerdo con la Norma Internacional ISO 13320: 2009 ("Análisis de tamaño de partícula-Métodos de difracción de láser").

Por ejemplo, el D50 puede medirse por tamizado, por medición de la superficie BET o por análisis de difracción de láser. Por ejemplo, pueden usarse ventajosamente sistemas de difracción de láser de Malvern Instruments. El tamaño de partícula puede medirse por análisis de difracción de láser en un analizador de tipo Malvern. El tamaño de partícula puede medirse por análisis de difracción de láser en un analizador de tipo Malvern después de haber puesto el catalizador soportado en suspensión en ciclohexano. Los sistemas Malvern adecuados incluyen las series Malvern 2000, Malvern MasterSizer (tal como Mastersizer S), Malvern 2600 y Malvern 3600. Dichos instrumentos, junto con su manual de operación, cumplen o incluso superan los requisitos establecidos en la norma ISO 13320. El Malvern MasterSizer (tal como el Mastersizer S) también puede ser útil, ya que puede medir con mayor precisión el D50 hacia el extremo inferior del intervalo, por ejemplo, para tamaños de partícula promedio de menos 8 µm, aplicando la teoría de Mie, usando los medios ópticos adecuados.

En algunas realizaciones, el soporte tiene un D50 de como máximo m, preferentemente de 100 como máximo mm, preferentemente de 75 mm como máximo, preferentemente de como máximo 50 µm, preferentemente de como máximo 25 µm, preferentemente de como máximo 15 µm, preferentemente de como máximo 10 µm, preferentemente de como máximo 8 µm. El D50 se define como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en peso de las partículas tiene un tamaño inferior al D50, medido de acuerdo con la Norma Internacional ISO 13320: 2009 ("Análisis de tamaño de partícula-Métodos de difracción de láser") con el Mastersizer S aplicando la teoría de Mie.

Preferentemente, el catalizador de metaloceno soportado está activado. El cocatalizador, que activa el componente catalítico de metaloceno, puede ser cualquier cocatalizador conocido para este fin, tal como un cocatalizador que contiene aluminio, un cocatalizador que contiene boro o un catalizador fluorado. El cocatalizador que contiene aluminio puede comprender un alumoxano, un alquil aluminio, un ácido de Lewis y/o un soporte catalítico fluorado.

En una realización, el alumoxano se usa como un agente activador para el catalizador de metaloceno. El alumoxano puede usarse junto con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización.

Como se usa en el presente documento, el término "alumoxano" y "aluminoxano" se usan indistintamente y se refieren a una sustancia que es capaz de activar el catalizador de metaloceno. En una realización, los alumoxanos comprenden alquil alumoxanos oligoméricos lineales y/o cíclicos. En una realización adicional, el alumoxano tiene la fórmula (V) o (VI):

$R^a-(Al(R^a)-O)_x-AlR^{a_2}$ (V) para alumoxanos oligoméricos lineales; o $(-Al(R^a)-O)_y$ (VI) para alumoxanos oligoméricos cíclicos

en la que x es 1-40 y preferentemente 10-20; en la que y es 3-40 y preferentemente 3-20; y en la que cada R^a se selecciona independientemente entre un alquilo C₁-C₈ y preferentemente es metilo. En una realización preferida, el alumoxano es metilalumoxano (MAO).

En una realización preferida, el catalizador de metaloceno es un catalizador de metaloceno-alumoxano soportado

que comprende un metaloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte de sílice poroso. Preferentemente, el catalizador de metaloceno es un catalizador de bis-indenilo unido y/o un catalizador de indenilo bis-tetrahidrogenado unido.

5 Se puede usar uno o más alquilaluminios representados por la fórmula AlR^b_x como cocatalizador adicional, en la que cada R^b es igual o diferente y se selecciona entre halógenos o entre grupos alcoxi o alquilo que tengan de 1 a 12 átomos de carbono y x es de 1 a 3. Son ejemplos no limitantes Tri-Etil Aluminio (TEAL), Tri-Iso-Butil Aluminio (TIBAL), Tri-Metil Aluminio (TMA) y Metil-MetilEtil Aluminio (MMEAL). Son especialmente adecuados los trialquilaluminios, siendo los más preferidos el triisobutilaluminio (TIBAL) y el trietilaluminio (TEAL).

10 El catalizador se añade preferentemente al reactor de tipo bucle como suspensión de catalizador. Como se usa en el presente documento, la expresión "suspensión de catalizador" se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente. Las partículas sólidas pueden suspenderse en el diluyente, ya sea espontáneamente o mediante técnicas de homogeneización, tales como la mezcla. Las partículas sólidas pueden distribuirse de forma no homogénea en un diluyente y formar sedimentos o depósitos.

15 La polimerización de etileno adecuada incluye, pero no se limita a, homopolimerización de etileno o copolimerización de etileno y un comonómero de 1-olefina superior.

De acuerdo con la invención, la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B.

Las al menos dos fracciones de polietileno A y B pueden combinarse química y/o físicamente.

20 En una realización, la resina de polietileno para su uso en el presente documento puede producirse mediante un procedimiento que comprende mezclar al menos una fracción A con al menos una fracción B. En algunas realizaciones, la fracción A se produce por separado de la fracción B, por ejemplo, en dos reacciones separadas, y ambas fracciones después pueden mezclarse en un procedimiento de mezcla física.

Preferentemente, la resina de polietileno para su uso en el presente documento se produce mediante un procedimiento que comprende mezclar químicamente al menos una fracción A con al menos una fracción B.

25 La polimerización de la resina de polietileno catalizado por metaloceno puede realizarse en fase de gas, solución o suspensión. La polimerización en suspensión se usa preferentemente para preparar la resina de polietileno, preferentemente en un reactor de tipo bucle en suspensión o un reactor con agitación continua.

30 Preferentemente, la resina de polietileno catalizado por metaloceno se prepara en dos o más reactores conectados en serie, que comprenden al menos un primer y al menos un segundo reactores, preferentemente reactores de tipo bucle, más preferentemente reactores de tipo bucle de suspensión, mucho más preferentemente reactores de tipo bucle completo de líquido en presencia de catalizadores de metaloceno iguales o diferentes. La resina de polietileno se obtiene preferentemente haciendo funcionar al menos dos reactores en diferentes condiciones de polimerización.

35 En una realización preferida, cada fracción se prepara en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie. La resina de polietileno se obtiene preferentemente haciendo funcionar al menos dos reactores en diferentes condiciones de polimerización.

El procedimiento de polimerización más preferido se realiza en dos reactores de tipo bucle de suspensión conectados en serie, ventajosamente reactores de tipo bucle completo de líquido, es decir, un reactor de doble bucle.

40 Como se usan en el presente documento, las expresiones "reactor de tipo bucle" y "reactor de tipo bucle de suspensión" pueden usarse indistintamente en el presente documento.

45 En determinadas realizaciones, cada reactor de tipo bucle puede comprender tubos interconectados, que definen una trayectoria del reactor. En determinadas realizaciones, cada reactor de tipo bucle puede comprender al menos dos tubos verticales, al menos un segmento superior del tubo del reactor, al menos un segmento inferior del tubo del reactor, unidos de extremo a extremo por puntos de unión para formar un bucle completo, uno o más conductos de alimentación, una o más salidas, una o más camisas de enfriamiento por tubo y una bomba, definiendo de este modo una trayectoria de flujo continuo para una suspensión de polímero. Las secciones verticales de los segmentos de tubo están provistas preferentemente de camisas de refrigeración. El calor de polimerización puede extraerse por medio de agua de enfriamiento que circula en estas camisas del reactor. El reactor de tipo bucle opera preferentemente en un modo de líquido completo.

50 En determinadas realizaciones, el procedimiento puede estar precedido por una etapa de prepolimerización. En determinadas realizaciones, la prepolimerización puede realizarse en un reactor de tipo bucle de suspensión de prepolimerización (o adicional o tercero) conectado en serie con el primer reactor de tipo bucle. En determinadas realizaciones, la etapa de prepolimerización puede comprender prepolimerizar etileno en presencia del catalizador de metaloceno en dicho reactor de tipo bucle de prepolimerización conectado en serie con el primer reactor de tipo

bucle.

5 En determinadas realizaciones, los al menos un primer y al menos un segundo reactores de tipo bucle pueden conectarse a través de medios tales como una línea de transferencia o una o más patas de sedimentación. En algunas realizaciones, la primera fracción de polietileno puede transferirse desde el primer reactor de tipo bucle al segundo reactor de tipo bucle a través de una línea de transferencia. En algunas realizaciones, la primera fracción de polietileno puede descargarse en lotes, de forma secuencial o continua desde el primer reactor de tipo bucle a través de una o más patas de sedimentación y se transfiere al segundo reactor de tipo bucle a través de una línea de transferencia.

10 En una realización preferida, la resina de polietileno se prepara en al menos dos reactores de tipo bucle conectados en serie, preferentemente en condiciones de suspensión.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno que tiene una distribución multimodal de peso molecular se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:

15 (a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metaloceno, opcionalmente hidrógeno, opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, opcionalmente un alquil aluminio, en al menos un primer reactor de tipo bucle de suspensión; polimerizar el monómero de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia del catalizador de metaloceno e hidrógeno opcional, en dicho primer reactor de tipo bucle de suspensión para producir una primera fracción de polietileno;

20 (b) alimentar la primera fracción de polietileno a un segundo reactor de tipo bucle de suspensión conectado en serie al primer reactor de tipo bucle de suspensión y en el segundo reactor de tipo bucle de suspensión polimerizar etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno y opcionalmente hidrógeno, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, produciendo de este modo la resina de polietileno.

25 Como se usa en la presente invención, la expresión "agente anti-deposición de suciedad" se refiere a un material que evita la deposición de suciedad del interior de la pared del reactor. Los ejemplos de agentes anti-deposición de suciedad disponibles en el mercado adecuados incluyen, pero no se limitan a aquellos con la denominación comercial Armostat(R) (tales como Armostat 300 (N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-alquilamina (C₁₀-C₂₀), por ejemplo, N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-alquilamina (C₁₄-C₁₈), Armostat 410 LM (bis(2-hidroxi-etil)cocoamina) y Armostat(R) 600 (N,N-bis(2-hidroxi-etil)alquilamina) de Akzo Nobel Corporation; aquellos con la denominación comercial Chemax X997(R) (>50 % de cloruro de dicocoalquil-dimetil-amonio, aproximadamente el 35 % de 1-hexeno, <2 % de isopropanol y <1 % de hexano); aquellos con la denominación comercial Atmer 163 (N,N-Bis(2-hidroxi-etil) alquilamina) de ICI Americas; aquellos con la denominación comercial Statsafe 6000 (ácido dodecibencenosulfónico) de Innospec Limited; aquellos con la denominación comercial Octastat(R) 3000 (aproximadamente el 40-50 % de tolueno, aproximadamente el 0-5 % de propan-2-ol, aproximadamente el 5-15 % de DINNSA (ácido dinoninaftasasfónico), aproximadamente el 15-30 % de nafta disolvente, aproximadamente el 1-10 % de polímero secreto comercial que contiene N y aproximadamente el 10-20 % de polímero secreto comercial que contiene S) de Octel Performance Chemicals; aquellos con la denominación comercial Kerostate 8190 (aproximadamente el 10-20 % de alquenos (polímero con dióxido de azufre), aproximadamente el 3-8 % de ácido bencenosulfónico (derivados de 4-sec-alquilo C₁₀-13) y disolvente orgánico de BASF, aquellos con la denominación comercial Stadis® 450 (aproximadamente el 14 % en peso de sulfato de polibuteno, aproximadamente el 3 % en peso de polímero de aminoetanol y diclorohidrina, aproximadamente el 13 % en peso de ácido alquilbencenosulfónico, aproximadamente el 70 % en peso de tolueno y trazas de sal de amonio cuaternario de alcohol alquílico y propílico alifático) de E. I. Du Pont de Nemours & Co.; Synperonic PEL121 (copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno, aproximadamente el 10 % de óxido de propileno, PM de aproximadamente 4400 Da) de Uniqema y similares. Un ejemplo preferido de agentes anti-deposición de suciedad para su uso en la invención es Synperonic PEL121.

35 Preferentemente, el agente anti-deposición de suciedad se usa en el reactor de tipo bucle a un nivel de 0,1 a 50 ppm en la suspensión de polímero, preferentemente de 0,2 a 20 ppm, preferentemente de 0,5 a 10 ppm, por ejemplo, de 1,0 a 5,0 ppm, por ejemplo, de 1,0 a 3,0 ppm, preferentemente en el que el agente anti-deposición de suciedad es Synperonic PEL121.

50 En una realización preferida, la resina de polietileno tiene una distribución bimodal de peso molecular y comprende dos fracciones de polietileno A y B, teniendo la fracción A un peso molecular inferior y una densidad superior a los de la fracción B y cada fracción se prepara en diferentes reactores de dos reactores de tipo bucle de suspensión conectados en serie.

55 En algunas realizaciones, la resina de polietileno que tiene una distribución bimodal de peso molecular se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:

(a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metaloceno, opcionalmente hidrógeno y opcionalmente uno o más comonómeros de olefinas en un primer reactor de tipo bucle de suspensión; opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, opcionalmente un alquil aluminio,

polimerizar el monómero de etileno y opcionalmente los uno o más comonómeros de olefina, en presencia del catalizador de metaloceno e hidrógeno opcional, en dicho primer reactor de tipo bucle de suspensión para producir una primera fracción de polietileno;

- 5 (b) alimentar la primera fracción de polietileno a un segundo reactor de tipo bucle de suspensión conectado en serie al primer reactor de tipo bucle de suspensión y en el segundo reactor de tipo bucle de suspensión polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno y opcionalmente hidrógeno, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, produciendo de este modo la resina de polietileno.

10 Como se usa en el presente documento, el término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para polimerizarse con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender, pero no se limitan a alfa-olefinas C₃-C₂₀ alifáticas. Los ejemplos de alfa-olefinas C₃-C₂₀ alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Preferentemente, el comonómero es 1-hexeno.

15 Como se usa en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en estado líquido, líquido a temperatura ambiente y preferentemente líquido a las condiciones de presión en el reactor de tipo bucle. Los diluyentes que son adecuados para ser utilizados de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero no se limitan a, diluyentes de hidrocarburos tales como disolventes de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes preferidos son hidrocarburos saturados de cadena lineal o ramificada de C₁₂ o inferior, hidrocarburos alicíclicos o aromáticos saturados de C₅ a C₉ o
20 hidrocarburos halogenados de C₂ a C₆. Son ejemplos no limitantes de disolventes isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclopentano, metilciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano.

25 En una realización, la resina de polietileno comprendida en el tubo tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, teniendo la fracción A un peso molecular inferior y una densidad superior a los de la fracción B, preparándose cada fracción en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie.

30 Aunque preferentemente la fracción A puede producirse en el primer reactor y la fracción B se sintetiza en presencia de la fracción A en el segundo reactor de tipo bucle conectado en serie al primer reactor, también es posible el orden opuesto. El peso molecular en cada uno de los reactores puede regularse mediante técnicas conocidas, tales como variar la cantidad de hidrógeno utilizado.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno que tiene una distribución bimodal de peso molecular se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:

- 35 (a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metaloceno, hidrógeno, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, opcionalmente un alquil aluminio, en un primer reactor de tipo bucle de suspensión; polimerizar el monómero de etileno, en presencia del catalizador de metaloceno e hidrógeno, en dicho primer reactor de tipo bucle de suspensión para producir una primera fracción de polietileno;

- 40 (b) alimentar la primera fracción de polietileno a un segundo reactor de tipo bucle de suspensión conectada en serie al primer reactor de tipo bucle de suspensión y en el segundo reactor de tipo bucle de suspensión polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno y opcionalmente hidrógeno, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, produciendo de este modo la resina de polietileno.

45 En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno que tiene una distribución bimodal de peso molecular se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:

- (a) alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de metaloceno, opcionalmente hidrógeno, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, opcionalmente un alquil aluminio, en un primer reactor de tipo bucle de suspensión; polimerizar el monómero de etileno, en presencia del catalizador de metaloceno e hidrógeno, en dicho primer reactor de tipo bucle de suspensión para producir una primera
50 fracción de polietileno A; y

- (b) alimentar la primera fracción de polietileno A en un segundo reactor de tipo bucle de suspensión conectado en serie al primer reactor de tipo bucle de suspensión y en el segundo reactor de tipo bucle de suspensión polimerizar etileno, en presencia de la primera fracción de polietileno A, y comonómero opcional, opcionalmente uno o más agentes anti-deposición de suciedad, produciendo de este modo la resina de polietileno que
55 comprende la fracción A y una fracción B, en la que la fracción A tiene un peso molecular inferior y una densidad superior que los de la fracción B. Preferentemente, el comonómero es 1-hexeno.

En una realización preferida, los reactivos comprenden el monómero etileno, isobutano como diluyente

hidrocarbonado, un catalizador de metalloceno soportado y, opcionalmente, al menos un comonómero tal como 1-hexeno.

5 Las etapas de polimerización en los al menos dos reactores de tipo bucle, es decir, en el primer reactor de tipo bucle y el segundo reactor de tipo bucle, pueden realizarse en un amplio intervalo de temperatura. En determinadas realizaciones, la etapa de polimerización en el primer reactor de tipo bucle y/o en el segundo reactor de tipo bucle puede realizarse a una temperatura de 20 °C a 125 °C, preferentemente de 60 °C a 110 °C, más preferentemente de 75 °C a 105 °C y mucho más preferentemente de 78 °C a 101 °C. Preferentemente, el intervalo de temperatura en el primer reactor de tipo bucle y en el segundo reactor de tipo bucle puede estar dentro del intervalo de 75 °C a 100 °C y mucho más preferentemente de 80 °C a 100 °C.

10 En determinadas realizaciones, la etapa de polimerización en el primer reactor de tipo bucle y/o en el segundo reactor de tipo bucle puede realizarse a una presión de aproximadamente 2 MPa a aproximadamente 10 MPa, preferentemente de aproximadamente 3 MPa a aproximadamente 5 MPa y más preferentemente de aproximadamente 3,7 MPa a aproximadamente 4,5 MPa.

15 En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno tiene un índice de ramificación de cadena larga por reología g_{reo} de como máximo 0,90, por ejemplo, como máximo 0,80, por ejemplo, como máximo 0,70, por ejemplo, como máximo 0,65. Como se usa en el presente documento, el índice de ramificación de cadena larga (RCL) g_{reo} puede obtenerse por reología de acuerdo con la fórmula, como se desvela en el documento WO 2008/113680: $g_{reo}(PE) = Mw(CET)/Mw(\eta_0, DPM, RCC)$

20 en la que Mw (CET) es el peso molecular promedio en peso obtenido por cromatografía de exclusión por tamaño expresado en kDa y en la que Mw (η_0 , DPM, RCC) se determina de acuerdo con lo siguiente, también expresado en kDa: $M_w(\eta_0, DPM, RCC) = \exp(1,7789 + 0,199769 \ln M_n + 0,209026 (\ln \eta_0) + 0,955 (\ln p) - 0,007561 (\ln M_z) (\ln \eta_0) + 0,02355 (\ln M_z)^2)$

25 Como se usa en el presente documento, la viscosidad de cizalla cero η_0 en Pa*s se obtiene de un experimento de barrido de frecuencia combinado con un experimento de fluencia, con el fin de prolongar el intervalo de frecuencia a valores inferiores a 10^{-4} s^{-1} o inferiores y tomando el supuesto habitual de equivalencia de la frecuencia angular (rad/s) y la velocidad de cizalla. La viscosidad de cizalla cero η_0 se estima ajustando con la curva de flujo de Carreau-Yasuda (η -W) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de cizalla oscilante en un equipo ARES-G2 (fabricado por TA Instruments) en el dominio de viscoelasticidad lineal. La frecuencia circular (W en rad/s) varía de 0,05-0,1 rad/s a 250-500 rad/s, normalmente de 0,1 a 250 rad/s y el esfuerzo de cizalla es normalmente del 10 %.

30 En la práctica, el experimento de fluencia se realiza a una temperatura de 190 °C en atmósfera de nitrógeno con un nivel de esfuerzo de manera que, después de 1200 s, el esfuerzo total sea inferior al 20 %. El aparato utilizado es un AR-G2 fabricado por TA Instruments.

35 Como se usa en el presente documento, el peso molecular (M_n (peso molecular promedio en número), M_w (peso molecular promedio en peso) y las distribuciones de peso molecular d (M_w/M_n) y d' (M_z/M_w) se determinaron por cromatografía de exclusión por tamaño (CET) y en particular mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). Brevemente, se usó un CPG-IR5 de Polymerchar: se disolvió una muestra de polietileno de 10 mg a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno durante 1 hora. Volumen de inyección: aproximadamente 400 μl , preparación de la muestra automática y temperatura de inyección: 160 °C. Temperatura de la columna: 145 °C. Temperatura del detector: 160 °C. Se usaron dos columnas Shodex AT-806MS (Showa Denko) y una Styragel HT6E (Waters) con un caudal de 1 ml/min. Detector: detector infrarrojo (2800-3000 cm^{-1}). Calibración: patrones estrechos de poliestireno (PS) (disponible en el mercado). El cálculo del peso molecular M_i de cada fracción i de polietileno eluido se basa en la relación de Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 \times \log_{10}(M_{PS}) + 0,28264$) (corte en el extremo de peso molecular bajo en $M_{PE} = 1000$).

45 Los promedios de peso molecular utilizados en el establecimiento de relaciones de peso/propiedad molecular son el peso molecular promedio en número (M_n), promedio en peso (M_w) y promedio z (M_z). Estos promedios se definen por las siguientes expresiones y se determinan a partir del M_i calculado:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

50 En este caso N_i y W_i son el número y el peso, respectivamente, de las moléculas que tienen el peso molecular M_i . La tercera representación en cada caso (más a la derecha) define cómo se obtienen estos promedios a partir de cromatogramas de CET. h_i es la altura (desde el valor basal) de la curva de CET en la i -ésima fracción de elución y

M_i es el peso molecular de las especies que eluyen a este aumento.

La resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9460 g/cm³, preferentemente la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³. En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9425 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, preferentemente al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9450 g/cm³, preferentemente al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9445 g/cm³, preferentemente al menos 0,9430 g/cm³ y como máximo 0,9440 g/cm³. En algunas realizaciones, la fracción de polietileno A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas al menos 0,0050 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno. En algunas realizaciones, la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y como máximo 0,9455 g/cm³. En algunas realizaciones, la resina de polietileno tiene una densidad de como máximo 0,9459 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9458 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9457 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9456 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9455 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9454 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9453 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9452 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9451 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9450 g/cm³.

La densidad de la resina de polietileno puede medirse usando la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C. Como se usa en el presente documento, la densidad de la resina de polietileno se refiere a la densidad de la resina de polietileno granulada y no a la densidad de las fibras desmenuzadas de polietileno. Para mediciones altamente precisas y reproducibles de la densidad de la resina de polietileno, se usa preferentemente el equilibrio hidrostático, como se establece a continuación. Este procedimiento puede proporcionar mediciones de la densidad hasta una desviación típica de 0,0003 g/cm³ o del 0,03 %. El equilibrio hidrostático con una precisión de 0,0001 g se instala en una habitación a 23 °C. Un vaso de precipitados se llena con isopropanol y se pesa en un recipiente lleno de agua desionizada. Se usa una cesta, se cuelga en la balanza y se hunde en el vaso de precipitados. La medición de densidad del polietileno se basa en dos valores de peso: En primer lugar, se mide la densidad exacta de isopropanol a la temperatura del sistema. Se mide un "volumen patrón" en el aire y en el disolvente y se introduce en la Ecuación 1 para determinar la densidad del medio:

$$\text{Ecuación 1: } d_{\text{iso}} = (P_{\text{aire}} - P_{\text{iso}})/V$$

en la que d_{iso} es la densidad del isopropanol, P_{aire} es el peso del "volumen patrón" en el aire, P_{iso} es el peso del "volumen patrón" en isopropanol y, por último, V es el volumen del "volumen patrón". Para determinar la densidad de la resina de polietileno, se pesa en aire y en isopropanol y los valores se introducen en la Ecuación 2:

$$\text{Ecuación 2: } d_{\text{ech}} = (P_{\text{aire}} \times d_{\text{iso}}) / (P_{\text{aire}} - P_{\text{iso}})$$

Donde d_{ech} es la densidad de la muestra, P_{aire} es el peso de la muestra en el aire, d_{iso} es la densidad del isopropanol y P_{iso} es el peso de la muestra en isopropanol.

De acuerdo con la invención, la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, preparada en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie. Para obtener la densidad de estas fracciones separadas, se usa preferentemente el siguiente procedimiento:

- La densidad de la fracción preparada en el primer reactor (que puede ser la fracción A o la fracción B, en los ejemplos, esta es la fracción A) se obtiene mediante el análisis de algunas de las fibras desmenuzadas de la fracción preparada en el primer reactor, por ejemplo, mediante el análisis de algunas de las fibras desmenuzadas que salen de una pata de sedimentación del reactor. El IF_2 de esta fracción se mide en g/10 min de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 Condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg. Después, la densidad de las fibras desmenuzadas de la primera fracción en g/cm³ se calcula como $d_1 = 0,9578 + 0,002815 \cdot \ln(IF_2)$.
- La densidad de la fracción preparada en el segundo reactor (que puede ser la fracción B o la fracción A, por ejemplo, la fracción preparada en el segundo reactor en la sección de ejemplo es la fracción B) se calcula a partir de la densidad de la fracción preparada en el primer reactor calculada a partir del IF_2 , y a partir de la densidad de la resina de polietileno final granulada medida como se ha descrito anteriormente en el presente documento, mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$d = 0,9995 \cdot W_A \cdot d_A + 1,0046 (1 - W_A) \cdot d_B$$

en la que d es la densidad de los gránulos de polietileno finales, W_A es la fracción en peso de la fracción A, d_A es la densidad de la fracción A calculada en las fibras desmenuzadas, d_B es la densidad de la fracción B calculada en las fibras desmenuzadas y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ($W_A + W_B$) es 1.

En una realización, la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas al menos 0,007 g/cm³ superior, por ejemplo, 0,0070 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno, preferentemente, la fracción A tiene una densidad medida en las fibras desmenuzadas al menos 0,008 g/cm³ superior, por ejemplo, 0,0080 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno, preferentemente la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas al menos 0,010 g/cm³ superior, por ejemplo, 0,0100 g/cm³ superior a la

densidad de la resina de polietileno, preferentemente la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas que es al menos 0,015 g/cm³ más alta, por ejemplo, 0,0150 g/cm³ más alta que la densidad de la resina de polietileno, preferentemente la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas que es al menos 0,020 g/cm³ más alta, por ejemplo, 0,0200 g/cm³ más alta que la densidad de la resina de polietileno, preferentemente la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas que es al menos 0,030 g/cm³ superior, por ejemplo, 0,0300 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno, preferentemente la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas que es al menos 0,040 g/cm³ superior, por ejemplo, 0,0400 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno. En algunas realizaciones, la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas que es como máximo 0,40 g/cm³ superior, por ejemplo, 0,0400 g/cm³ superior a la densidad de la resina de polietileno.

En algunas realizaciones, la fracción A tiene una densidad como se mide en las fibras desmenuzadas de al menos 0,955 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9550 g/cm³, preferentemente de al menos 0,958 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9580 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,960 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9600 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,963 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9630 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.

La densidad de la fracción B está vinculada a la de la densidad de la fracción A medida en las fibras desmenuzadas mediante la siguiente expresión: $d = 0,9995 * W_A * d_A + 1,0046 (1 - W_A) * d_B$

en la que d es la densidad de las fibras desmenuzadas de polietileno final, W_A es la fracción en peso de fracción A, d_A es la densidad de la fracción A medida en las fibras desmenuzadas, d_B es la densidad de la fracción B, y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso (W_A+ W_B) es 1.

En algunas realizaciones, la fracción B tiene una densidad de al menos 0,9080 g/cm³ y como máximo 0,9300 g/cm³, preferentemente de al menos 0,9085 g/cm³ y como máximo 0,9290 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9090 g/cm³ y como máximo 0,9280 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9095 g/cm³ y como máximo 0,9270 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9100 g/cm³ y como máximo 0,9260 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9105 g/cm³ y como máximo 0,9250 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9110 g/cm³ y como máximo 0,9240 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9115 g/cm³ y como máximo 0,9230 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9120 g/cm³ y como máximo 0,9220 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9125 g/cm³ y como máximo 0,9210 g/cm³, por ejemplo, de al menos 0,9130 g/cm³ y como máximo 0,9200 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C. En algunas realizaciones, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9300 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9290 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9280 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9270 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9260 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9250 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9240 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9230 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9220 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C. En algunas realizaciones preferidas, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³. En algunas realizaciones, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9217 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9216 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9215 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9214 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9213 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9212 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9211 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9210 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9209 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9208 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9207 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9206 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9205 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9204 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9203 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9202 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9201 g/cm³, por ejemplo, de como máximo 0,9200 g/cm³.

En algunas realizaciones, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9300 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9290 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9280 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9270 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9260 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9250 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9240 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9230 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9220 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C y en la que se preparó fracción B en presencia de al menos un comonómero, en la que el comonómero se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende alfa-olefinas C₃-C₂₀ alifáticas, preferentemente entre el grupo que comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno, preferentemente, 1-hexeno.

En algunas realizaciones, la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9300 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9290 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9280 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9270 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9260 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9250 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9240 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9230 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9220 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C y en la que se preparó fracción B en presencia de al menos un comonómero, en la que el comonómero es 1-hexeno.

Como se usa en el presente documento, el IFCA se mide en g/10 min de acuerdo con el procedimiento de la norma

ES 2 710 671 T3

ISO 1133: 1997, condición G, con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg. El troquel utilizado es un troquel 8/2 (longitud 8 mm, diámetro 2 mm).

5 Como se usa en el presente documento, el IF_2 se mide en g/10 min de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 Condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg. El troquel utilizado es un troquel 8/2 (longitud 8 mm, diámetro 2 mm).

Como se usa en el presente documento, el IF_5 se mide en g/10 min de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 Condición T a una temperatura de 190 °C y con una carga de 5,00 kg. El troquel utilizado es un troquel 8/2 (longitud 8 mm, diámetro 2 mm).

10 En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF_5 de al menos 0,10 g/10 min y de como máximo 1,0 g/10 min, preferentemente al menos 0,15 g/10 min y como máximo 0,80 g/10 min, preferentemente al menos 0,15 g/10 min y como máximo 0,60 g/10 min.

15 En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno tiene un IFCA de al menos 2,0 g/10 min y como máximo 20,0 g/10 min, preferentemente de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 5,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, preferentemente de al menos 7,0 g/10 min y como máximo 13,0 g/10 min, preferentemente de al menos 9,0 g/10 min y como máximo 12,0 g/10 min, como se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: Condición G de 1997 con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

20 En algunas realizaciones, la fracción de polietileno A tiene un IF_2 de al menos 60 g/10 min. Preferentemente, la fracción A tiene un IF_2 de al menos 70 g/10 min. Preferentemente, la fracción A tiene un IF_2 de al menos 50 g/10 min y como máximo 1000 g/10 min, preferentemente al menos 60 g/10 min y como máximo 500 g/10 min, preferentemente al menos 70 g/10 min y como máximo 300 g/10 min, preferentemente al menos 70 g/10 min y como máximo 250 g/10 min, preferentemente al menos 70 g/10 min y como máximo 230 g/10 min, preferentemente al menos 70 g/10 min y como máximo 200 g/10 min, preferentemente de al menos 70 g/10 min y como máximo 200 g/10 min.

25 La fracción A tiene un índice de fusión IF_2 de al menos 50 g/10 min. Cuando se prepara fracción A en el primer reactor, el IF_2 se mide en las fibras desmenuzadas.

Cuando se prepara fracción A en el segundo reactor, el IF_2 puede calcularse de la siguiente manera:

- el IFCA de la resina final (gránulos) y de la fracción B (fibras desmenuzadas) puede medirse usando el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg;
- 30 - el IFCA de la mezcla (resina final) y el IFCA de la fracción B después dan como resultado el IFCA de la fracción A usando la siguiente ecuación:

$$IFCA = 0,894 * W_B * Ln(IFCA_B) - 5,61 * (W_B)^2 + 0,9304 * Ln(IFCA_A) - 0,0877 * (W_B * Ln(IFCA_A))^2$$

- a partir del IFCA de la fracción A, puede calcularse el IF_2 de la siguiente manera: $Ln(IFCA_A) = 3,6199 + 0,7647 * Ln(IF_2_A)$

35 En algunas realizaciones preferidas, la relación del IFCA de la resina de polietileno (medido en la resina de polietileno) con respecto al IFCA de la fracción de polietileno B y en la que cuando se prepara fracción B en el segundo reactor de al menos dos reactores conectados en serie, la fracción B del IFCA se calcula en función de los otros índices de fusión medidos y el contenido de fracción A y resina final es de como máximo 100, preferentemente como máximo 90, preferentemente como máximo 80, preferentemente como máximo 70, preferentemente como máximo 60, preferentemente como máximo 50, medida de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997, condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

40 En algunas realizaciones, cuando la fracción B se prepara en el segundo reactor de al menos dos reactores conectados en serie, la relación del IFCA de la resina de polietileno con respecto al IFCA de la fracción de polietileno B calculada basándose en los otros índices de fusión medidos y el contenido de fracción A y resina final es de al menos 10 y como máximo 50, preferentemente al menos 20 y como máximo 45, preferentemente al menos 25 y como máximo 45, preferentemente al menos 30 y como máximo 45.

45 Cuando la fracción B se prepara en el segundo reactor, el IFCA de la fracción B se calcula usando la siguiente expresión, preferentemente cuando se prepara en presencia de un catalizador de metaloceno THI: IFCA de la mezcla (resina final):

$$50 \quad IFCA = 0,894 * W_B * Ln(IFCA_B) - 5,61 * (W_B)^2 + 0,9304 * Ln(IFCA_A) - 0,0877 * (W_B * Ln(IFCA_A))^2$$

El IFCA_{fracción A} se relaciona con su IF_2 por

$$Ln(HLMI_A) = 3,6199 + 0,7647 * Ln(IF_2_A)$$

en la que IFCA es el IFCA de la resina de polietileno, W_A es la fracción en peso de la fracción A, $IFCA_A$ es el IFCA de la fracción A medido en las fibras desmenuzadas; $IFCA_B$ es el IFCA de la fracción B calculado y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ($W_A + W_B$) es 1.

5 Cuando la fracción B se prepara en el primer reactor, el IFCA de la fracción B puede medirse en las fibras desmenuzadas de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición G, con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

10 En algunas realizaciones, la fracción B tiene un índice de fusión IFCA de como máximo 2,0 g/10 min, basándose en los otros índices de fusión medidos y el contenido de fracción de A y resina final. En una realización, la fracción B tiene un IFCA de como máximo 1,5 g/10 min, preferentemente como máximo 1,0 g/10 min, preferentemente de como máximo 0,5 g/10 min preferentemente como máximo 0,4 g/10 min, por ejemplo, en la que la fracción B tiene un IFCA de al menos 0,01 g/10 min, por ejemplo, al menos 0,02 g/10 min, por ejemplo, al menos 0,04 g/10 min.

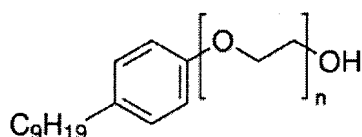
Como se usa en el presente documento, el índice de polidispersidad se define por la relación M_w/M_n del peso molecular promedio en peso M_w con respecto al peso molecular promedio en número M_n como se determina por Cromatografía de exclusión por tamaño (CET) como se describe en el presente documento.

15 En algunas realizaciones, la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de como máximo 40,0, preferentemente de como máximo 30,0, preferentemente de como máximo 25,0, preferentemente de como máximo 20,0, preferentemente de como máximo 15,0, preferentemente de como máximo 14,0 por ejemplo, de como máximo 12,0, por ejemplo, de como máximo 10,0, por ejemplo, de como máximo 9,0, siendo M_w el peso molecular promedio en peso y siendo M_n el peso molecular promedio en número. En algunas realizaciones, la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de al menos 5,0, preferentemente de al menos 6,0, preferentemente de al menos 6,5, preferentemente de al menos 7,0. En algunas realizaciones, la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de al menos 5,0 y como máximo 40,0, preferentemente de como máximo 30,0, preferentemente de como máximo 25,0, preferentemente de como máximo 20,0, preferentemente de como máximo 15,0, preferentemente de como máximo 14,0, preferentemente de como máximo 12,0, preferentemente de como máximo 10,0, preferentemente de como máximo 9,0; preferentemente de al menos 6,0 y como máximo 40,0, preferentemente de como máximo 30,0, preferentemente de como máximo 25,0, preferentemente de como máximo 20,0, preferentemente de como máximo 15,0, preferentemente de como máximo 14,0, preferentemente de como máximo 12,0, preferentemente de como máximo 10,0, preferentemente de como máximo 9,0, preferentemente de al menos 6,5 y como máximo 40,0, preferentemente de como máximo 30,0, preferentemente de como máximo 25,0, preferentemente de como máximo 20,0, preferentemente de como máximo 15,0, preferentemente de como máximo 14,0, preferentemente de como máximo 12,0, preferentemente de como máximo 10,0, preferentemente de como máximo 9,0, preferentemente de al menos 6,7 y como máximo 40,0, preferentemente de como máximo 30,0, preferentemente de como máximo 25,0, preferentemente de como máximo 20,0, preferentemente de como máximo 15,0, preferentemente de como máximo 14,0, preferentemente de como máximo 12,0, preferentemente de como máximo 10,0, preferentemente de como máximo 9,0.

40 La resistencia al crecimiento lento de fisuras de las resinas se sometió a ensayo mediante un ensayo de fluencia de entalla completa (EFEC) de acuerdo con la norma ISO 16770 en la que se registró el tiempo de fallo para una muestra de ensayo de entalla circunferencial (1600 μm de profundidad) que tiene una sección transversal de 10 mm x 10 mm, tomada de placas comprimidas (compresión de la masa fundida a una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min).

En algunas realizaciones, la resina de polietileno tiene una resistencia a la fisura por esfuerzo de al menos 6400 horas, preferentemente al menos 8760 horas, preferentemente al menos 10000 horas, como se determina usando el ensayo de fluencia de entalla completa (EFEC) de acuerdo con la norma ISO 16770 realizado a 80 °C con una restricción de 4,0 MPa en Arkopal N100 al 2 %.

45 La estructura de Arkopal N100 se proporciona a continuación:



50 En algunas realizaciones, la resina de polietileno tiene una resistencia a la fisura por esfuerzo de al menos 320 horas, preferentemente al menos 500 horas, preferentemente al menos 1000 h, como se determina usando el ensayo de fluencia de entalla completa (EFEC) de acuerdo con la norma ISO 16770 realizado a 90 °C con una restricción de 4,0 MPa en NM-5 al 2 % (ensayo disponible en Hessel Ingenieurtechnik: <http://www.hessel-ingtech.de/en/inhalt.html>).

En algunas realizaciones, la resina de polietileno tiene una resistencia a la fisura por esfuerzo de al menos 1700 horas, preferentemente al menos 2700 horas, como se determina usando el ensayo de fluencia de entalla completa (EFEC) de acuerdo con la norma ISO 16770 realizado a 80 °C con una restricción de 4,0 MPa en una solución de

Maranil al 0,5 % en peso en agua.

Como se usa en el presente documento, el término "Maranil" o "Maranyl" se refiere a Maranil Paste A55, CASR-N.º 68411-30-3, dodecibencenosulfonato de sodio.

5 En algunas realizaciones, la resina de polietileno tiene una viscosidad de al menos 300 000 Pa*s, preferentemente de al menos 350 000 Pa*s, medida con un análisis dinámico reológico a 190 °C a una frecuencia de 10⁻² rad/s.

En algunas realizaciones, la resina de polietileno comprende adicionalmente al menos un adyuvante de procesamiento. Los auxiliares de procesamiento adecuados para su uso en la presente invención son auxiliares de procesamiento a base de flúor o silicio.

10 Los adyuvantes de procesamiento preferidos para su uso en la presente invención son fluoropolímeros que incluyen elastómeros fluorados y fluoroplásticos cristalinos o semicristalinos o mezclas de los mismos. El fluoropolímero que se mezcla con la resina de polietileno puede ser cualquier polímero que contenga flúor. Los fluoropolímeros como clase pueden ser cristalinos o generalmente amorfos. Los ejemplos de adyuvantes de procesamiento disponibles en el mercado adecuados para su uso en la presente invención incluyen materiales disponibles con las siguientes denominaciones: Viton Freeflow Z100 de DuPont, Freeflow Z110 de Viton, Freeflow Z200 de Viton, Freeflow Z210 de Viton, Freeflow Z30 de Viton, Freeflow 10 de Viton, Freeflow RC de Viton; Dynamar FX 5911 de 3M, Dynamar FX 5912, Dynamar FX 5920A, Dynamar FX 5926, Dynamar FX 5927, Dynamar FX 9613, Dynamar FX 9614; DAI-EL DA-410, DAIEL DA-910 de Daikin y Tecnoflon NM y SOLEF 11010 de Solvay. Una clase adecuada de fluoropolímero para su uso en la presente invención es un polímero derivado de uno o más de los siguientes materiales: fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno.

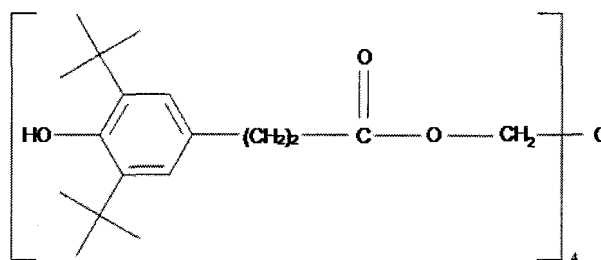
20 El adyuvante de procesamiento puede añadirse como mezcla madre o puro, en cualquier etapa de la producción (por ejemplo, durante la granulación, la formación de compuestos o en la línea de producción de tubos), como se sabe generalmente en la técnica.

25 Por ejemplo, la resina de polietileno puede comprender al menos 50 ppm de al menos un adyuvante de procesamiento, preferentemente al menos 100 ppm, preferentemente al menos 200 ppm, de al menos un adyuvante de procesamiento, preferentemente un adyuvante de procesamiento a base de silicio o flúor, por ejemplo, un fluoroelastómero.

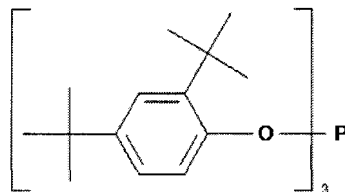
30 La resina de polietileno puede usarse junto con paquetes de aditivos que funcionan de forma sinérgica para el entorno de un tubo, para su uso, por ejemplo, en el suministro de agua clorada. Por ejemplo, pueden elegirse antioxidantes y otros aditivos para el rendimiento con respecto a la atmósfera externa al tubo y también para el rendimiento con respecto a la exposición al cloro en el interior del tubo.

Pueden encontrarse antioxidantes preferidos en Zweifel, Hans, ISBN 354061690X, Springer-Verlag 1998. Son antioxidantes preferidos Irganox 1010 e Irgafos 168, como se muestra a continuación.

Irganox 1010: Tetra-fenoles:



35 Irgafos 168:



Puede añadirse estearato de calcio como adyuvante de procesamiento.

40 Las resinas de polietileno utilizadas para tubos de acuerdo con la invención pueden contener otros materiales auxiliares, tales como cargas y/o estabilizantes y/o agentes antiestáticos y/o pigmentos y/o agentes de refuerzo, por ejemplo, fibras de vidrio o anti-UV.

En algunas realizaciones preferidas, la resina de polietileno comprende pigmentos. El color específico del pigmento puede depender del fluido que se ha de transportar en los tubos (agua o gas) y del país (dependiendo de la legislación impuesta).

5 Las resinas de polietileno utilizadas para tubos de acuerdo con la invención pueden contener, por ejemplo, hasta un 40 % en peso de cargas y/o de un 0,01 % a un 2,5 % en peso de estabilizadores y/o del 0,1 % al 1 % en peso de agentes antiestáticos y/o del 0,2 % al 3 % en peso de pigmentos y/o del 0,2 % al 3 % en peso de agentes de refuerzo, en cada caso basándose en el peso total de las resinas de polietileno utilizadas.

10 El tubo que comprende la resina de polietileno muestra sorprendentemente una resistencia a la fluencia hidrostática mejorada. En algunas realizaciones, el tubo tiene una resistencia de ensayo de presión hidrostática a 10 MPa y 20 °C de al menos 50 años, en el que el tiempo se extrapola basándose en una extrapolación de "log de restricción impuesta – log de tiempo de fallo" como se recomienda en la norma ISO 9080; y en el que la resistencia del ensayo de presión hidrostática se mide en tubos SDR 11 de 32 mm, en los que SDR es la relación del diámetro externo con respecto al espesor.

15 El término "tubo", como se usa en el presente documento, pretende abarcar tubos en el sentido más estricto, así como partes complementarias tales como accesorios, válvulas y todas las piezas que son habitualmente necesarias para, por ejemplo, un sistema de tubos de agua caliente.

Los tubos de acuerdo con la invención también abarcan tubos de una sola capa y de múltiples capas, en las que, por ejemplo, una o más de las capas es una capa de metal y que pueden incluir una capa adhesiva. Asimismo, son posibles otras construcciones de tubos, por ejemplo, tubos corrugados.

20 Los tubos de acuerdo con la invención pueden producirse en primer lugar plastificando la resina de polietileno en una extrusora a temperaturas en el intervalo de 200 °C a 250 °C y después extruyéndola a través de una boquilla anular y enfriándola.

25 Las extrusoras para producir los tubos pueden ser extrusoras de tornillo simple o extrusoras de doble tornillo o cascadas de extrusoras de extrusoras de homogeneización (tornillo simple o doble). Para producir gránulos a partir de las fibras desmenuzadas (cuando se homogeneizan y se introducen los aditivos), puede usarse una extrusora de un solo tornillo, preferentemente con una L/D de 20 a 40 o extrusoras de doble tornillo, preferentemente con una L/D de 20 a 40, preferentemente se usa una cascada de extrusoras. En algunas realizaciones, se usa CO₂ supercrítico o agua durante la extrusión para ayudar a la homogeneización. Podrían tenerse en cuenta variaciones tales como el uso de CO₂ supercrítico para ayudar a la homogeneización, el uso de agua durante la extrusión. Opcionalmente, puede usarse una bomba de fusión y/o un mezclador estático entre la extrusora y el cabezal de la boquilla anular. Son posibles boquillas en forma de anillo con diámetros que van desde aproximadamente 16 a 2000 mm e incluso más grandes.

35 La masa fundida que llega desde la extrusora puede distribuirse en primer lugar sobre una sección transversal anular a través de orificios dispuestos cónicamente y después se alimenta a la combinación núcleo/boquilla a través de un distribuidor de bobina o tamiz. Si es necesario, pueden instalarse adicionalmente anillos restrictivos u otros elementos estructurales para garantizar un flujo uniforme de la masa fundida antes de la salida de la boquilla.

Después de abandonar la boquilla anular, el tubo puede retirarse sobre un mandril de calibración, por lo general acompañado del enfriamiento del tubo por enfriamiento por aire y/o enfriamiento por agua, opcionalmente también con enfriamiento por agua interior.

40 La invención se ilustrará ahora mediante las siguientes ilustraciones no limitantes de realizaciones particulares de la invención.

Ejemplos

Métodos de ensayo:

45 A menos que se indique lo contrario, la densidad se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, usando el equilibrio hidrostático como se describe en el presente documento anteriormente.

50 La densidad de la fracción A se obtuvo retirando parte de las fibras desmenuzadas de fracción A de las patas de sedimentación. Posteriormente, el IF₂ de la fracción A se midió en g/10 min de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 Condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg. La densidad de las fibras desmenuzadas de fracción A en g/cm³ se calculó como $d_A = 0,9578 + 0,002815 * \ln(IF_2)$. La densidad de la fracción B se calculó después basándose en la densidad de la fracción A obtenida anteriormente y la densidad de la resina de polietileno final granulada, medida de acuerdo con la norma ASTM D1505 a una temperatura de 23 °C, usando la siguiente ecuación: $d = 0,9995 * W_A * d_A + 1,0046(1 - W_A) * d_B$ donde d es la densidad de los gránulos de polietileno finales, W_A es la fracción en peso de la fracción A, d_A es la densidad de la fracción A medida/calculada sobre las fibras desmenuzadas, d_B es la densidad de la fracción B, medida/calculada sobre las fibras desmenuzadas

55

y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ($W_A + W_B$) es 1.

Índices de fusión:

El índice de fusión IF_2 se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y con una carga de 2,16 kg.

- 5 El índice de fusión de carga alta IFCA se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y con una carga de 21,6 kg.

El índice de fusión IF_5 se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg.

- 10 EFEC: La resistencia al crecimiento lento de fisuras de las resinas se sometió a ensayo mediante un ensayo de fluencia de entalla completa (EFEC) de acuerdo con la norma ISO DIS 16770-3 en la que se registró el tiempo de fallo para una muestra de entalla circunferencial (1600 μ m de profundidad) que tenía una sección transversal de 10 mm x 10 mm, tomada de placas comprimidas (compresión a partir de la masa fundida a una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min). De acuerdo con la norma ISO DIS 16770-3, las muestras de ensayo se colocaron en una solución de agente tensioactivo del 2 % en peso (en agua) Arkopal N100, a una temperatura de 80 °C, durante un período prolongado de tiempo y se sometieron a un esfuerzo de tracción igual a 4 MPa. Para ser calificado como "RF", el tubo debe resistir más de un año (8760 h) en Arkopal N100 al 2 % (también conocido con el nombre Igepal C0530), a 80 °C con una restricción de 4,0 MPa.

- 20 Para algunas de las resinas sometidas a ensayo, se realizó un EFA ("Ensayo de fluencia acelerada") de acuerdo con el Dr. Hessel. Al igual que con el EFEC, el "Ensayo de fluencia acelerada" se realizó a una temperatura elevada, en el agente humectante NM-5 y acortó el tiempo antes de la rotura en un factor de al menos 4 con respecto al agente humectante Arkopal N 100. Esto permitió tiempos de reposo razonables y cortos para someter a ensayo la resistencia a la fisura lenta. En el ensayo EFA, las muestras se colocaron en una solución de tensioactivo de NM-5 al 2,0 % en peso (en agua) (del instituto de ensayos "Dr. Hessel Ingenieurtechnik GmbH" en Roetgen-Alemania), a una temperatura de 90 °C, durante un período prolongado de tiempo y se sometieron a un esfuerzo de tracción igual a 4 MPa. Para ser calificado como "RF" (Resistente a la fisura) con NM-5, la muestra de ensayo tuvo que resistir durante al menos 320 horas, a 90 °C con una restricción de 4,0 MPa.

- 30 Para algunas de las resinas sometidas a ensayo, se usó una variante del ensayo EFEC en la que, en lugar de Arkopal N100, las muestras de ensayo se colocaron en una solución de agente tensioactivo Maranil © Paste A 55 de Cognis (Dodecilsulfonato de sodio, CAS 68411-30-3) al 0,5 % en peso (en agua), a una temperatura de 80 °C y se sometieron a un esfuerzo de tracción igual a 4 MPa. A partir de una comparación de los tiempos de rotura obtenidos con la misma muestra medidos en NM-5 (ensayo realizado en Hessel Ingenieurtechnik) y en Maranil A55 (con las condiciones descritas anteriormente), existe un factor de 5,3 entre los tiempos de rotura medidos (320 h en condiciones de Hessel Ingenieurtechnik (NM5) que corresponden a 1700 h cuando se miden en Maranil a 80 °C y se imponen 4 MPa). Para ser calificado como "RC" (Resistencia a la fisura) con Maranil A55, la muestra de ensayo tuvo que resistir por lo menos 1700 horas a 80 °C con una restricción de 4,0 MPa.

- 35 Resistencia Charpy: Se midió la resistencia al impacto Charpy a temperatura fría de acuerdo con la norma ISO 179 a -25 °C.

- 40 Pesos moleculares: El peso molecular (M_n (peso molecular promedio en número), M_w (peso molecular promedio en peso) y las distribuciones de peso molecular d (M_w/M_n) y d' (M_z/M_w) se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (CET) y, en particular, mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). Brevemente, se usó una CPG-IR5 de Polymer Char: se disolvió una muestra de 10 mg de polietileno a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno durante 1 hora. Volumen de inyección: aproximadamente 400 μ l, preparación automática de la muestra y temperatura de inyección: 160 °C. Temperatura de la columna: 145 °C. Temperatura del detector: 160 °C. Se usaron dos columnas Shodex AT-806MS (Showa Denko) y una Styragel HT6E (Waters) con un caudal de 1 ml/min. Detector: detector infrarrojo (2800-3000 cm^{-1}). Calibración: patrones estrechos de poliestireno (PS) (disponibles en el mercado). El cálculo del peso molecular M_i de cada fracción i de polietileno eluido se basa en la relación de Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 \times \log_{10}(M_{PS}) - 0,28264$) (corte en el extremo de peso molecular bajo en $M_{PE} = 1000$).

- 50 Los promedios de peso molecular utilizados en el establecimiento de relaciones de peso/propiedad molecular son el peso molecular promedio en número (M_n), promedio en peso (M_w) y promedio z (M_z). Estos promedios se definen por las siguientes expresiones y se determinan a partir del M_i calculado:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

En este caso N_i y W_i son el número y el peso, respectivamente, de las moléculas que tienen el peso molecular M_i . La tercera representación en cada caso (más a la derecha) define cómo se obtienen estos promedios a partir de cromatogramas de CET. h_i es la altura (desde el valor basal) de la curva de CET en la i -ésima fracción de elución y M_i es el peso molecular de las especies que eluyen a este aumento.

Análisis dinámico de reometría: Se realizó un análisis dinámico de reometría (ADR) en un reómetro ARES de Ta Instruments. Este procedimiento se ha descrito ampliamente en la bibliografía dedicada a la reología de polímeros (véase, por ejemplo, W. W. Graessley, Capítulo 3 en *Physical Properties of Polymers*, 2ª edición, Libro de referencia profesional de ACS, Washington DC, 1993). Las mediciones se realizaron en un reómetro ARES entre dos placas de 25 mm de diámetro; el hueco entre las placas era de entre 1 y 2 mm y se adaptó completamente de acuerdo con el espesor adecuado de la muestra de polímero una vez que esta última se había insertado entre las placas y se había calentado a 190 °C. Después, el valor del intervalo se registró para que el software de cálculo lo tuviera en cuenta. Después, la muestra se acondicionó a la temperatura durante un período de 5 minutos antes de que comenzara la medición. La medición se realizó a 190 °C, 200 °C y 210 °C. Después del acondicionamiento de la temperatura, la medición comenzó aplicando un esfuerzo oscilante $\gamma^*(\omega, t) = \gamma_M \cdot e^{i\omega t}$, con una amplitud dada γ_M y una frecuencia dada ω a la placa inferior mediante un motor de precisión, mientras que la placa superior se mantuvo fija. La amplitud γ_M de este esfuerzo de cizalla se eligió en la zona lineal de viscoelasticidad del polímero y se mantuvo constante durante todo el experimento de requisitos. La frecuencia de oscilación ω varió en el intervalo 10^{-2} - 300 radianes/segundo. El esfuerzo de cizalla oscilante se tradujo dentro del material en un esfuerzo de cizalla oscilante $\sigma^*(\omega, t)$, cuyos componentes en fase y fuera de fase se registraron como funciones de la frecuencia ω y se usaron para el cálculo del módulo complejo $G^*(\omega)$ así como de la viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$ del polímero:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega, t)}{\gamma^*(\omega, t)} = G_m(\omega) \cdot e^{i\delta(\omega)} = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega)$$

$$G_m(\omega) = \sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)} \quad ; \quad \tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i \cdot \eta''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i \cdot \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

$$\|\eta^*(\omega)\| = \frac{\sqrt{G'^2(\omega) + G''^2(\omega)}}{\omega}$$

También se determinaron los puntos de cruce G_c ($G'=G''$) y ω_c (ω donde $G'=G''$).

Tubos: Los tubos (diámetro 32 mm y SRD11) se produjeron usando condiciones convencionales, mediante la extrusión de gránulos a través de una extrusora de un solo tornillo (extrusora Reifenhauer) con una boquilla anular a una temperatura de 200 °C. Se usó un calibre para controlar la SRD. El tubo se solidificó durante un procedimiento de enfriamiento en agua a 15 °C. La SDR es la relación entre el diámetro del tubo y el espesor de la pared y la SDR puede expresarse como

SDR = D/s donde D = diámetro exterior del tubo (mm) y s = espesor de la pared del tubo (mm)

Una SDR 11 significa que el diámetro exterior D del tubo es once veces el espesor s de la pared.

Resistencia a la fluencia hidrostática: La resistencia a la fluencia hidrostática se midió normalmente de acuerdo con la norma ISO 1167 en tubos SDR11 de 32 mm de diámetro para determinar la vida útil antes del fallo a una temperatura de 20 °C y un esfuerzo de 11,2 MPa, 11,5 MPa, 12 MPa, 12,5 MPa y/o 13 MPa; y/o a una temperatura de 80 °C y un esfuerzo de 5,5 MPa, 5,7 MPa, 6 MPa y/o 6,3 MPa.

Flexibilidad: El ensayo de flexión utilizado para caracterizar la flexibilidad del tubo se ha adaptado del ensayo de doblado de tres puntos de la norma ISO 178. La única diferencia fue que la muestra de polímero se reemplazó por un segmento de tubo de 40 cm (diámetro 32 mm - SDR 11). El segmento de tubo se introdujo en la máquina Zwick de tipo 1445, en el centro de un ensayo de doblado de tres puntos (extensión = 200 mm). Durante el ensayo, la fuerza se aplicó en el centro de la extensión, que también correspondía al centro del segmento de tubo. Las condiciones específicas para el ensayo fueron (si no se menciona un parámetro o una condición de ensayo, esto significa que su valor es el mismo que el impuesto para la medición del módulo de flexión de una muestra de polímero basándose en el ensayo de doblado de tres puntos de la norma ISO 178):

- Radio del borde de carga: 10 mm
- Radio de los soportes: 5 mm
- Precarga: 5 N
- Velocidad de ensayo: 1 mm/min

5 - Temperatura: 23 °C

Se registro la fuerza en función del alargamiento. Cuanto menor es la fuerza, más flexible es el tubo.

Contenido de comonomero: El contenido de comonomero (hexeno en los ejemplos) (% en moles y % de peso) se determinó por RMN-C¹³.

Ejemplo 1

10 Resinas de polietileno: Se prepararon resinas que tenían una distribución bimodal de peso molecular (las resinas de polietileno 1 a 5 y las resinas de polietileno comparativas 6 y 7) en dos reactores de tipo bucle de suspensión en serie (reactor de doble bucle) en las condiciones que se proporcionan a continuación en la Tabla 1. Las resinas de polietileno se prepararon en presencia de catalizador de etileno bis(tetrahidroindenil) circonio dimetilado.

15 Las características y propiedades de las resinas se muestran en la Tabla 1 y se determinaron como se ha descrito en el presente documento anteriormente. Las propiedades de la fracción A, preparada en el reactor 1, se obtuvieron directamente de las fibras desmenuzadas del reactor 1. Las propiedades de las fibras desmenuzadas finales, preparada en el reactor 2, se midieron a partir de las fibras desmenuzadas que salieron del reactor 2. Las propiedades de la fracción B, preparada en el reactor 2, se obtuvieron por cálculo como se ha desvelado anteriormente. Las propiedades de la resina final, que salieron del reactor 2, se midieron en una muestra después de la granulación. Para las resinas de polietileno 1 y 2, la granulación se realizó en una extrusora de doble tornillo de corotación (Werner & Pfleiderer ZSK58). Se realizaron dos ejecuciones de granulación por grado. Para las resinas de polietileno 3 a 7, la granulación se realizó en una extrusora de doble tornillo de corotación (Werner & Pfleiderer ZSK58) a 215 °C.

Tabla 1

EJECUCIONES			Resina de polietileno 1	Resina de polietileno 2	Resina de polietileno 3	Resina de polietileno 4	Resina de polietileno 5	Resina de polietileno 6	Resina de polietileno 7
CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO DEL REACTOR 1	PRESIÓN	MPa	4	4	4	4	4	4	4
	TEMPERATURA	°C	95	95	100	100	100	95	95
	C2 - comonomero (hexeno)	kg/h	26,4	27	22	24	22	18	25,5
	H2	NI/h	53,5	48	45,0	45,0	40,0	45,0	42,0
	Isobutano	kg/h	50	50	60	60	60	60	77
	CONTRIBUCIÓN	Reactor 1	% en peso	48,8	48,4	45,4	43,1	44,9	48,5
TIEMPO DE RESIDENCIA	Reactor 1	min	62,7	63,4	65,8	64,9	65,8	68,5	53,3
RESULTADOS ANALÍTICOS DEL REACTOR 1	IF₂ Fracción A	g/10 min	115	80	204,3	164,0	134,5	292,0	190
	IF₂ Fracción A (redondeado)	g/10 min	115	80	204	164	135	292	190
	IF₅	g/10 min			8,4	8,5	8,6		
	IFCA	g/10 min			24,4	19,3	15,8		
	Densidad de la fracción A (calculada a partir de IF₂)	g/cm ³	0,9712	0,9701	0,9728	0,9722	0,9716	0,9738	0,9726
	Densidad de la fracción A (medida de acuerdo con la norma ASTM)	g/cm ³	0,9715	0,971	0,9730	0,9720	0,9720	0,9740	

25

(continuación)

EJECUCIONES			Resina de polietileno 1	Resina de polietileno 2	Resina de polietileno 3	Resina de polietileno 4	Resina de polietileno 5	Resina de polietileno 6	Resina de polietileno 7
CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO DEL REACTOR 2	TEMPERATURA	C	80	80	80	80	80	85	80
	C2-	kg/h	27	27	26	30	26	22	30
	Comonomero (hexeno)	Kg/h	3,4	4,3	2,5	2,0	3,0	1,7	1,9
	H2	NI/h	0	0	0	0	0	0	0
	Isobutano	kg/ h	45	45	45	45	45	40	45
TIEMPO DE RESIDENCIA	Reactor 2	min	34,2	34,6	35,3	34,2	35,3	39,1	30,7
RESULTADOS ANALÍTICOS DE LAS FIBRAS DESMENUZADAS FINALES DEL REACTOR 2	IF ₂	g/10 min	0,002	0,004	0,2	0,1	0,2		
	IF ₅	g/10 min			1,2	0,3	1,8	0,8	0,57
	IFCA	g/10 min	44,3	42,5	31,6	8,1	25,2	26,0	15,6
	SR2				154	135	123		
	SR5				27,05	25,31	23,98	33,00	
	DENSIDAD	g/cm ³	0,9438	0,9431	0,9456	0,9450	0,9438	0,9479	0,9459
GRÁNULOS RESULTADOS ANALÍTICOS	IF ₂	g/10 min			0,1		0,1	0,1	
	IF ₅	g/10 min	0,53	0,39	0,38	0,17	0,47	0,35	0,26
	IFCA	g/10 min	11,3	8,5	10,8	5,5	11,9	6,8	6
	SR2		98	99	128		107	159	
	SR5				22,65		21,55	28	
	DENSIDAD	g/cm ³	0,9438	0,9431	0,9452	0,9445 (+Viton 0,9453)	0,9440 (+ Carbón Negro 0,9449)	0,9496	0,9462
	Mn	kDa	19,4	21,3	19,5	21,3	20,8	16,5	24
	Mw	kDa	137	147	171	191	158	167	168
	D	Mw/Mn	7,1	6,9	8,77	8,97	7,6	10,12	7
	Mz	kDa	457	472	670	693	576	620	524
	g reo		0,53	0,47	0,62	0,61	0,58	0,52	
	Charpy -25 °C	kJ/m ²			17	22,4	13,5	21,3	25,5
tiempo de fallo	EFEC	horas	> 1659 en NM5 a 90 °C (> 7500 h ISO arkopal)	> 1659 en NM5 a 90 °C (> 7500 h ISO arkopal)	> 3200 en Maraniil (> 11200 h ISO arkopal)	> 2500 en Maraniil (> 8800 h ISO arkopal)	> 3600 en Maraniil (> 12600 h ISO arkopal)	230 en Maraniil (800 h ISO arkopal)	412 en Maraniil (1400 h ISO arkopal)

(continuación)

EJECUCIONES			Resina de polietileno 1	Resina de polietileno 2	Resina de polietileno 3	Resina de polietileno 4	Resina de polietileno 5	Resina de polietileno 6	Resina de polietileno 7
			% calculado en peso de la Fracción B	% en peso	51,2	51,6	54,6	56,9	55,1
IFCA calculado de la Fracción B	g/10 min	0,334	0,238	0,53	0,22	0,88	0,19	0,25	
Densidad de la fracción B	g/cm ³	0,9140	0,9140	0,9185	0,9197	0,9177	0,9230	0,9218	
Densidad calculada de la fracción B (redondeada)	g/cm ³	0,9140	0,9140	0,9190	0,9200	0,9180	0,9230		
Contenido de comonomero	% en peso	1,8	1,8						
Contenido de comonomero	% en moles	0,6	0,6						
IFCA de la resina de PE/IFCA de la fracción B		33,83	35,71	20,38	25,00	13,52	62,10	21,2	

Para las resinas PE 1 y 2, se usó el EFA ("Ensayo de fluencia acelerada") de acuerdo con el Dr. Hessel. A partir de los resultados de la Tabla 1, puede observarse que los tubos fabricados con las resinas 1 y 2 pueden calificarse como "RF" (Resistentes a la fisura).

- 5 Para las resinas de PE 3 a 6, se usó la variante del ensayo EFEC en la que, en lugar de Arkopal N100, las muestras se colocaron en una solución de agente tensioactivo Maranil ® Paste A 55 al 0,5 % en peso (en agua), a una temperatura de 80 °C, con una restricción de 4,0 MPa. A partir de los resultados de la Tabla 1, puede observarse que los tubos fabricados con las resinas 3, 4 y 5 pueden calificarse como "RF" (Resistentes a la fisura); que no es el caso para la resina comparativa 6, que se rompió a las 230 h en Maranil.
- 10 La Resina ER-2 del documento WO 2014/016318, en el presente documento denominada resina comparativa 7 en la Tabla 1, con una densidad de 0,9462 g/cm³, se sometió al mismo ensayo EFEC como se ha indicado anteriormente para las resinas 3-6. La muestra de ensayo con resina ER-2 se rompió a las 412 horas en Maranil y no se calificó como "RF" (Resistente a la fisura).

- 15 La resina 2 se granuló en presencia de 3000 ppm de coadyuvante de procesamiento Viton 100. Las propiedades de la resina granulada con Viton se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Propiedades de la fracción de polímero A			Propiedades de la fracción de polímero B (valores calculados)		Propiedades de los gránulos (después de dos extrusiones)		
	IF ₂	Densidad	% en peso de A	IFCA	densidad	IFCA	IF ₅	Densidad
Resina de polietileno 2	80	0,9710	48,4	0,238	0,9140	8,5	0,39	0,9431
Resina de polietileno 2 + 3000 ppm de Viton Z100	80	0,9710	48,4	0,238	0,9150	8,3	0,39	0,9436

- 20 La viscosidad dinámica de las resinas 1 y 2 se midió y se comparó con un grado comercial de PE100 y un grado comercial de PE100 de bajo combamiento. El grado comercial de PE100 sometido a ensayo fue X^{sene} XS 10N una resina de polietileno catalizado por Ziegler-Natta (Densidad 0,950 g/cm³, IF₅ 0,3 g/10 min, sin pigmentos: neutro) de Total Chemicals and Refining. El grado comercial de PE100 de bajo combamiento sometido a ensayo fue X^{sene} XLS 12B, una resina de polietileno catalizado por Ziegler-Natta (Densidad 0,959g/cm³, IF₅ 0,2 g/10 min, color negro) de Total Chemicals and Refining. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y la Figura 7.

Tabla 3

Muestra	T °C	$\eta_{0,01 \text{ rad/s}}$ (Pa*s)	$\eta_{0,1 \text{ rad/s}}$ (Pa*s)	$\eta_{1 \text{ rad/s}}$ (Pa*s)	$\eta_{10 \text{ rad/s}}$ (Pa*s)	$\eta_{100 \text{ rad/s}}$ (Pa*s)	ω_c (rad/s)	$G^*(\omega)$ (Pa)
XS10N	190	179 000	93100	37500	10 900	2400		
XLS12	190	289 000	120000	42 300	11 500	2480		
Gránulos de resina 1	190	379 000	112000	32 500	9590	2300	1,576	27000
	200		82400	27200	8510	2100	1,990	27600
	210		78600	25900	8210	2080	2,453	29300
XS10N	190	179 000	93 100	37 500	10 900	2 400		
XLS12	190	289 000	120 000	42 300	11 500	2 480		
Gránulos de resina 2	190	432 000	125 000	36200	10 700	2 520	1,424	29500
	200		94400	31600	9880	2400	2,018	32300
	210		86600	28500	8990	2230	2,194	30500
Gránulos de resina 2 + 3000 ppm de Viton Z100	190		107 107	35500	10900	2570	1,330	29200
	200		98700	32600	10200	2460	1,841	31800
	210		90500	30000	9450	2340	2,194	32000

A partir de la figura 7, es evidente que, en el intervalo de baja frecuencia, las muestras de resina 1 y 2 son más viscosas que XLS12B (y, por tanto, evidentemente, que XS10N). Por tanto, las resinas 1 y 2 podrían caracterizarse como grados de tubos de presión "de bajo combamiento". Las resinas de polietileno de acuerdo con la invención tienen un $\eta_{0,01}$ significativamente superior a 200.000 Pa*s, el valor máximo típico para las resinas de tubo PE100 Ziegler-Natta disponibles en el mercado, e incluso superior a 300.000 Pa*s. En consecuencia, las resinas de la invención pueden presentar una resistencia mejorada al combamiento para tubos extruidos.

Ejemplo 2

Se midió la resistencia a la fluencia hidrostática para tubos de 32 mm (SRD 11) fabricados con las resinas de polietileno de la invención y comparada con los grados comerciales de PE100. Se prepararon algunos tubos con y sin 300 ppm de Viton Z100.

Los grados comerciales PE100 sometidos a ensayo fueron resina de polietileno catalizado por Ziegler-Natta disponible en el mercado de Total Chemicals y Refining con el nombre X^{sene} XS 10B (Densidad 0,959g/cm³, IF₅ 0,3 g/10 min, color negro), con el nombre X^{sene} XRC 20B (Densidad 0,958g/cm³, IF₅ 0,3 g/10 min, color negro) y XS 10N.

Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5 a continuación y en las figuras 1 a 3, e ilustran que las resinas de polietileno 3-5, opcionalmente con un adyuvante de procesamiento tienen una buena resistencia a la fluencia hidrostática.

Tabla 4

Tubos de PE de 32 mm	80 °C		20 °C	
	Esfuerzo hidrostático (MPa)			
XS10N	6	5,5	11,5	11,2
Resina comparativa 6	80	13531	2397	> 8332
Resina comparativa 6 + 300 ppm de Viton	4911	6098	4419	
Resina de PE 3 + 300 ppm de Viton	6256	> 15650	13922	> 4006
Resina de PE 4 + 300 ppm de Viton	> 15861	7349	691	4593
		> 18002	1374	> 13970

Tabla 5 Coeficientes de la ley de potencia y esfuerzo de fallo extrapolado durante 50 años

PE	Densidad norma ASTM (g/cm ³)	A	n	Esfuerzo de fisura a los 50 años (MPa)
XS10 B	0,959	14,44	0,025	10,3
XRC20 B	0,958	13,83	0,024	10,1
XS10N	0,95	13,89	0,025	10,04
Resina comparativa 6	0,9498	13,62	0,021	10,37
Resina comparativa 6 + 300 ppm de Viton	0,950	13,32	0,016	10,83
Resina de PE 3 + 300 ppm de Viton	0,9469	13,44	0,022	10,1

(continuación)

PE	Densidad norma ASTM (g/cm ³)	A	n	Esfuerzo de fisura a los 50 años (MPa)
Resina de PE 3 +300 ppm de Viton (12,5 MPa excluidos)	0,946	12,94	0,0174	10,32
Resina de PE 4 + 300 ppm de Viton	0,945	13,35	0,021	10,16
Resina de PE 4 + 300 ppm de Viton (12,5 MPa excluidos)	0,945	12,837	0, 0152	10,37

Esfuerzo (s) $A * t^{(n)}$ t: vida útil de la tubo

El comportamiento a 80 °C (Figura 1) muestra que los tubos de acuerdo con la invención tienen mejor resistencia a la fluencia a alta temperatura que PE100 XS10N.

- 5 Las figuras 2, 3 y 5 publican un comportamiento de fluencia hidrostática en comparación con las resinas de tubo PE100 a 20 °C. Después de 5000 h de vida útil, las resinas 3 y 4 funcionan mejor que las resinas XS10 N (basadas en el valor del esfuerzo de fallo extrapolado) aunque sus valores de densidad ASTM son mucho más bajos. De forma similar, las resinas 1 y 2 también funcionan mejor. A partir de estos datos, queda claro que las resinas de la invención permiten la preparación de tubos flexibles de bajo combamiento PE 100 RC-RT.

Ejemplo 3

- 10 Se desarrolló un ensayo de fluencia acelerada a 50 °C para simular rápidamente la parte dúctil de la curva de regresión de los tubos de presión. Se prepararon barras de tracción 5A de tipo ISO 527 usando la resina sometida a ensayo mediante moldeado por compresión. Los ensayos se realizaron de la siguiente manera: a las barras de tracción, que se mantuvieron a una temperatura constante de 50 °C durante todo el ensayo, se les aplicó una carga de tracción constante. Los resultados de este experimento se muestran en la figura 4, que muestra una parte dúctil de la curva de regresión de los tubos de presión, como lo simulan los experimentos de fluencia realizados a 50 °C.
- 15 Se puede ver que los grados de acuerdo con la invención son todos mejores que los grados comerciales XS10N y XRT70. XRT70 es un grado comercial de polietileno RT catalizado por Ziegler-Natta de Total Chemicals and Refining (Densidad 0,947g/cm³, IF₅ 0,7 g/10 min).

Ejemplo 4

- 20 El ensayo de flexión utilizado para caracterizar la flexibilidad del tubo se ha adaptado a partir del ensayo de flexión de tres puntos de la norma ISO 178, como se ha descrito en el presente documento anteriormente, los resultados se compararon con los datos medidos para los tubos PE100 y PE80 disponibles en el mercado. 3802 B es un grado de polietileno PE80 comercial de Total Chemicals and Refining (Densidad 0,948 g/cm³, IF₅ 0,9 g/10 min, color negro), 3802 Y31 es un grado de polietileno PE80 comercial de Total Chemicals and Refining (Densidad 0,940 g/cm³, IF₅ 0,9 g/10 min, color amarillo).
- 25

- La fuerza en función del alargamiento se registró y los resultados se muestran en la Figura 6. Cuanto más baja era la fuerza, más flexible era el tubo. A partir de la comparación con tubos de presión conocidos de "32 mm" de PE80 y PE100, los tubos que comprenden las resinas de polietileno 1 y 2 parecen bastante similares a PE80. De hecho, todos sus comportamientos se ubican "en la parte superior" del intervalo de flexibilidad de PE80, como se muestra en las curvas de flexión de la Figura 6.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Un tubo que comprende al menos una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en el que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en el que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en el que la resina de polietileno comprende:

al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF_2 de al menos 50 g/10 min como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: condición D 1997 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg; en la que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF_5 de al menos 0,10 g/10 min y como máximo 1,0 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg; un IFCA de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, como se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg; y una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³ como se determina en la resina granulada de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C; y en la que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, que se calcula usando la siguiente ecuación:

$$d = 0,9995 * W_A * d_A + 1,0046(1 - W_A) * d_B$$

en la que d es la densidad de los gránulos de polietileno finales, W_A es la fracción en peso de la fracción A, d_A es la densidad de la fracción A calculada en las fibras desmenuzadas como $d_A = 0,9578 + 0,002815 * \ln(IF_2)$, d_B es la densidad de la fracción B como se calcula en las fibras desmenuzadas, y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ($W_A + W_B$) es 1.

2. El tubo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina de polietileno tiene una densidad de como máximo 0,9455 g/cm³ como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.

3. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9200 g/cm³.

4. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de al menos 5,0, siendo M_w el peso molecular promedio en peso y siendo M_n el peso molecular promedio en número, M_w y M_n se determinan de acuerdo con el procedimiento que se desvela en la presente memoria descriptiva.

5. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la relación del IFCA de la resina de polietileno con respecto al IFCA de la fracción de polietileno B es como máximo 50, determinándose el IFCA de la resina de polietileno y de la fracción A de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg, y calculándose el IFCA de la fracción de polietileno B con la fórmula:

$$IFCA = 0,894 * W_B * \ln(IFCA_B) - 5,61 * (W_B)^2 + 0,9304 * \ln(IFCA_A) - 0,0877 * (W_B * \ln(IFCA_A))^2$$

en la que IFCA es el IFCA de la resina de polietileno, W_A es la fracción en peso de la fracción A, $IFCA_A$ es el IFCA de la fracción A medida en las fibras desmenuzadas, $IFCA_B$ es el IFCA de la fracción B calculado y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ($W_A + W_B$) es 1.

6. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende al menos el 50 % en peso y como máximo el 70 % en peso de fracción de polietileno B.

7. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación del IFCA de la resina de polietileno con respecto al IFCA de la fracción de polietileno B es al menos 10 y como máximo 50, determinándose el IFCA de la resina de polietileno y de la fracción A de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997, condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 216 kg, y el IFCA de la fracción de polietileno B se calcula con la fórmula:

$$IFCA = 0,894 * W_B * \ln(IFCA_B) - 5,61 * (W_B)^2 + 0,9304 * \ln(IFCA_A) - 0,0877 * (W_B * \ln(IFCA_A))^2$$

en la que IFCA es el IFCA de la resina de polietileno, W_A es la fracción en peso de la fracción A, $IFCA_A$ es el IFCA de la fracción A medida en las fibras desmenuzadas, $IFCA_B$ es el IFCA de la fracción B calculado y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ($W_A + W_B$) es 1.

8. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la fracción A tiene un IF_2 de al menos 60 g/10 min y de como máximo 250 g/10 minutos.

9. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n de como máximo 14,0, siendo M_w el peso molecular promedio en peso y

siendo Mn el peso molecular promedio en número, determinándose Mw y Mn de acuerdo con el procedimiento que se desvela en la presente memoria descriptiva.

5 10. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 5,0 y como máximo 12,0, preferentemente de al menos 6,5 y como máximo 9,0, siendo Mw el peso molecular promedio en peso y Mn el peso molecular promedio en número, determinándose Mw y Mn de acuerdo con el procedimiento que se desvela en la presente memoria descriptiva.

10 11. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la resina de polietileno tiene una resistencia a la fisura por esfuerzo de al menos 6400 horas, preferentemente al menos 8760 horas, preferentemente al menos 10000 horas, como se determina usando el ensayo de fluencia de entalla completa de acuerdo con la norma ISO 16770 realizado a 80 °C con una restricción de 4,0 MPa en Arkopal N100 al 2 %.

12. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la resina de polietileno comprende adicionalmente al menos un adyuvante de procesamiento.

15 13. El tubo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la resina de polietileno comprende adicionalmente al menos 100 ppm de al menos un adyuvante de procesamiento, preferentemente un adyuvante de procesamiento a base de silicio o flúor, por ejemplo, un fluoroelastómero.

20 14. Una resina de polietileno catalizado por metaloceno, en la que la resina de polietileno tiene una distribución multimodal de peso molecular y comprende al menos dos fracciones A y B de polietileno catalizado por metaloceno, en la que las fracciones A y B se preparan en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados en serie, en la que la resina de polietileno comprende:

25 al menos el 30 % en peso y como máximo el 50 % en peso de la fracción de polietileno A, basándose en el peso total de la resina de polietileno, en la que la fracción A tiene un índice de fusión IF₂ de al menos 50 g/10 min como se determina en las fibras desmenuzadas de fracción A de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997 condición D a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg; en la que la resina de polietileno tiene un índice de fusión IF₅ de al menos 0,10 g/10 min y como máximo 1,0 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133: 1997, condición T, a 190 °C y con una carga de 5 kg; un IFCA de al menos 4,0 g/10 min y como máximo 14,0 g/10 min, determinándose el IFCA de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133: 1997 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg; y una densidad de al menos 0,9420 g/cm³ y de como máximo 0,9460 g/cm³ como se determina en la resina granulada de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C; y en la que la fracción B tiene una densidad de como máximo 0,9210 g/cm³, preferentemente de como máximo 0,9200 g/cm³, que se calcula mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$d = 0,9995*W_A*d_A+1,0046(1-W_A)*d_B$$

35 en la que d es la densidad de los gránulos de polietileno finales, W_A es la fracción en peso de la fracción A, d_A es la densidad de la fracción A calculada en las fibras desmenuzadas como $d_A = 0,9578 + 0,002815 * \ln(IF_2)$, d_B es la densidad de la fracción B como se calcula en las fibras desmenuzadas, y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso (W_A+W_B) es 1.

40 15. La resina de polietileno catalizado por metaloceno de acuerdo con la reivindicación 14, en la que la resina de polietileno tiene una densidad de como máximo 0,9455 g/cm³ como se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-1505 a una temperatura de 23 °C.

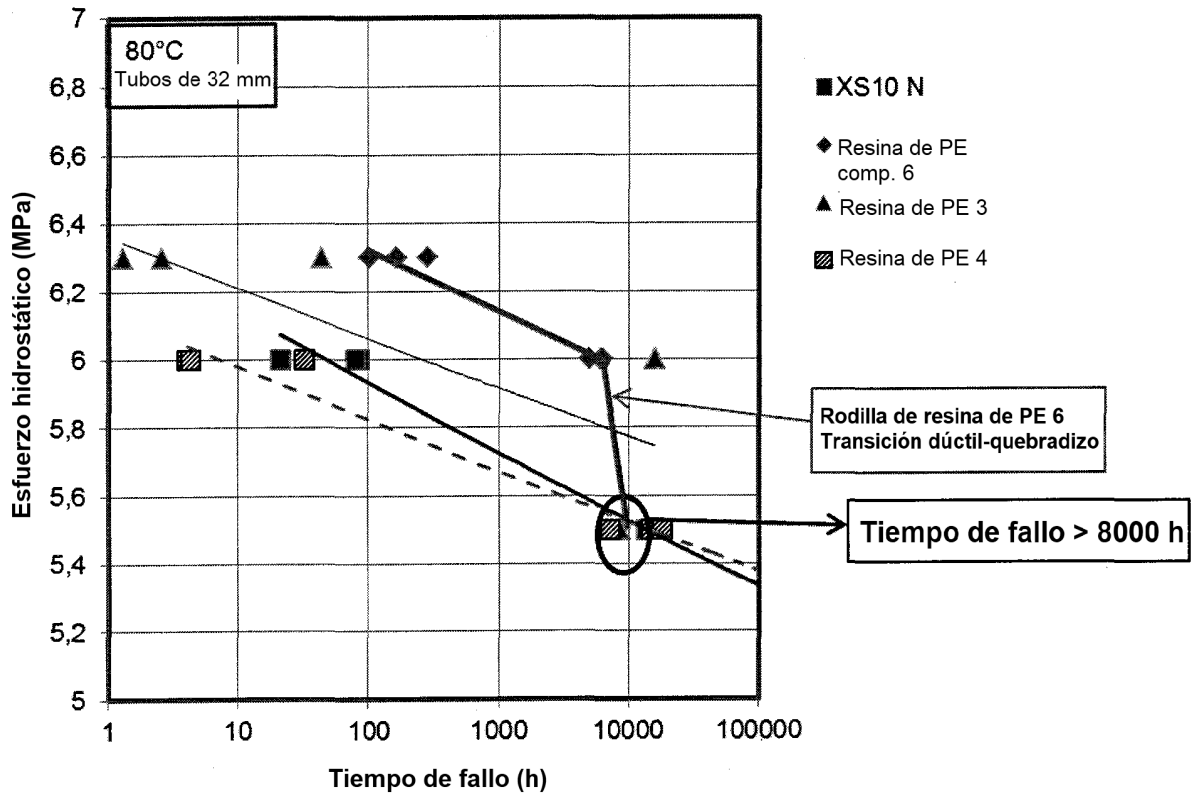


FIG. 1

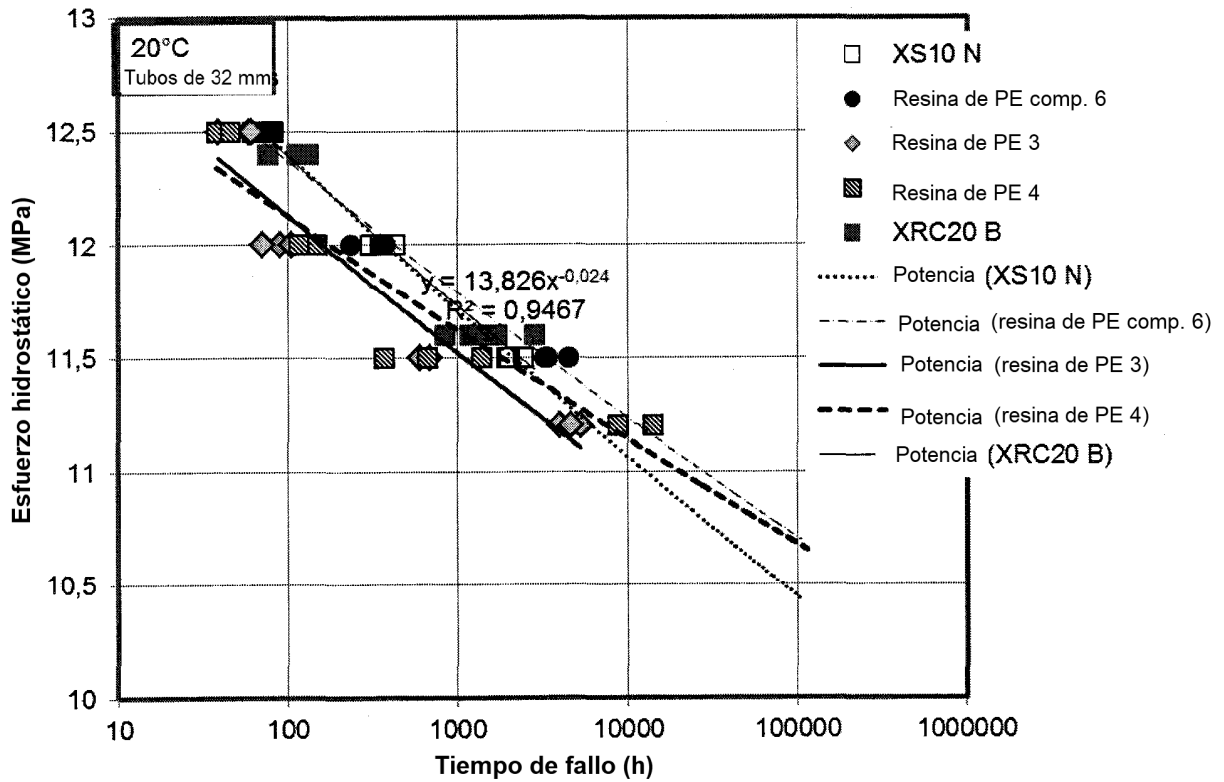


FIG. 2

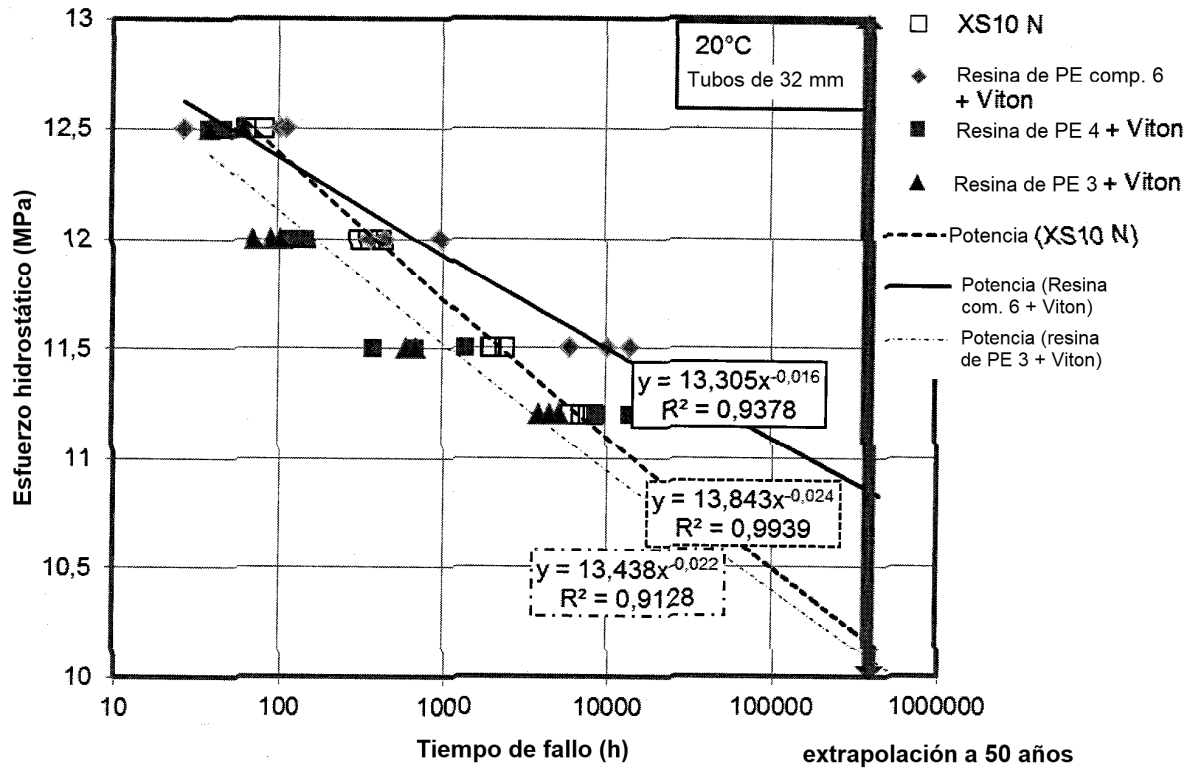


FIG. 3

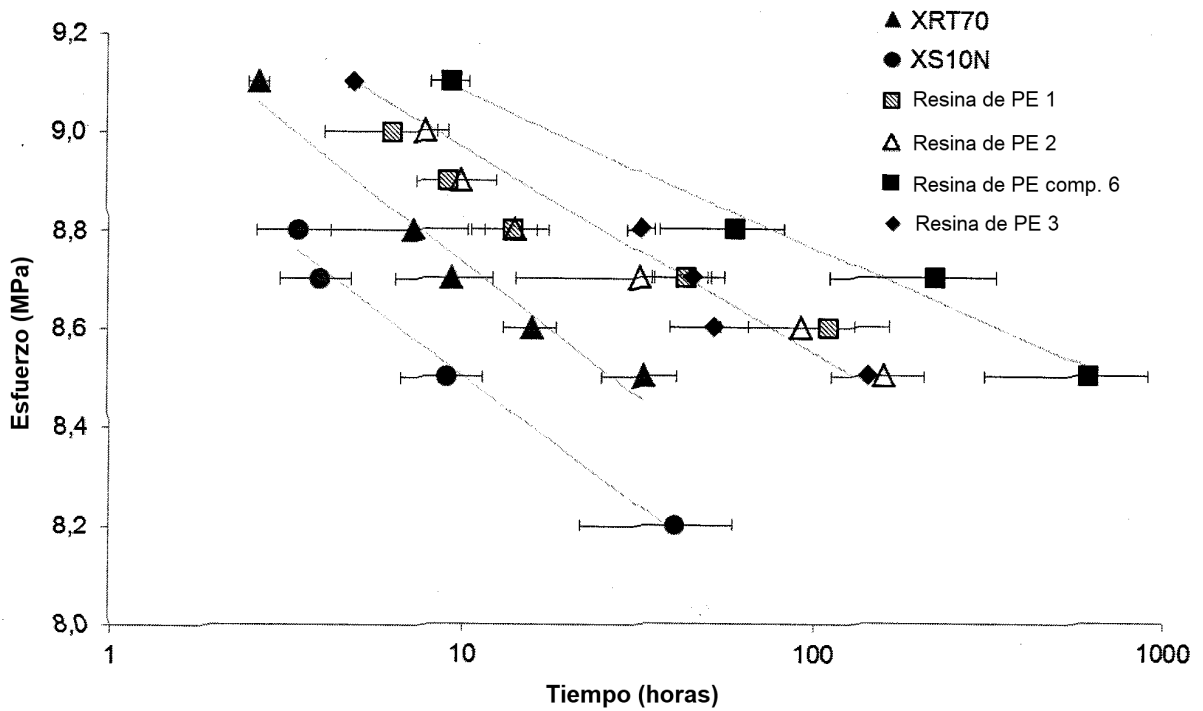


FIG. 4

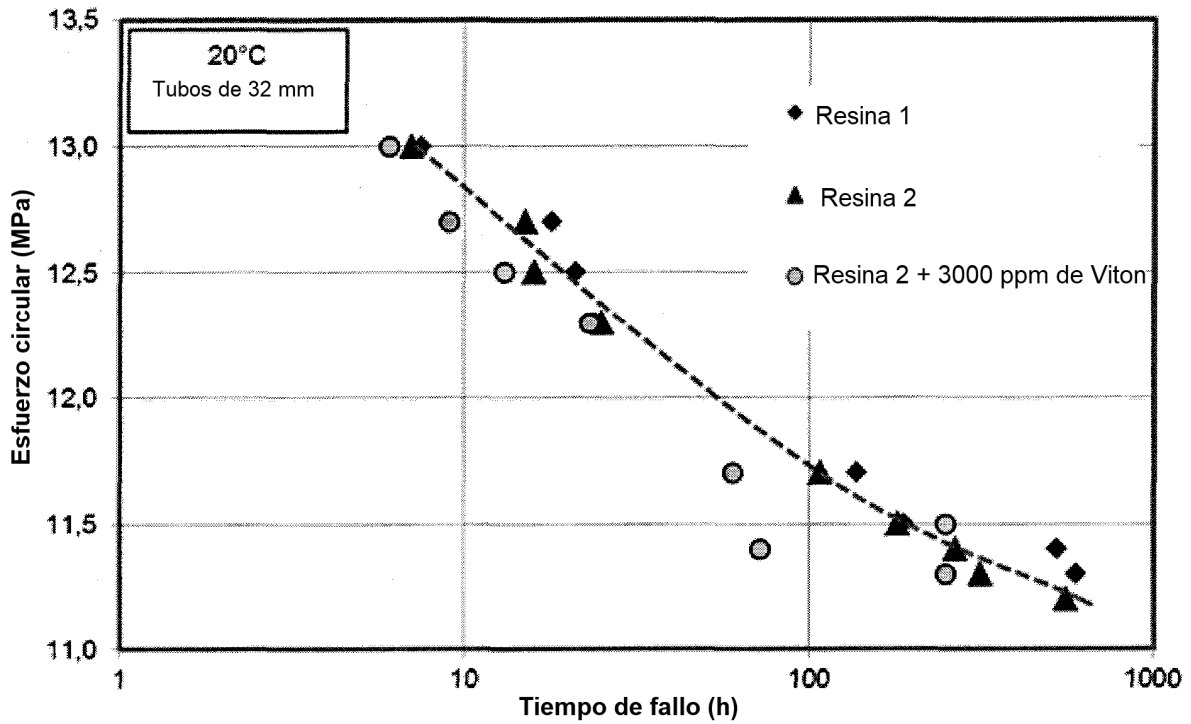


FIG. 5

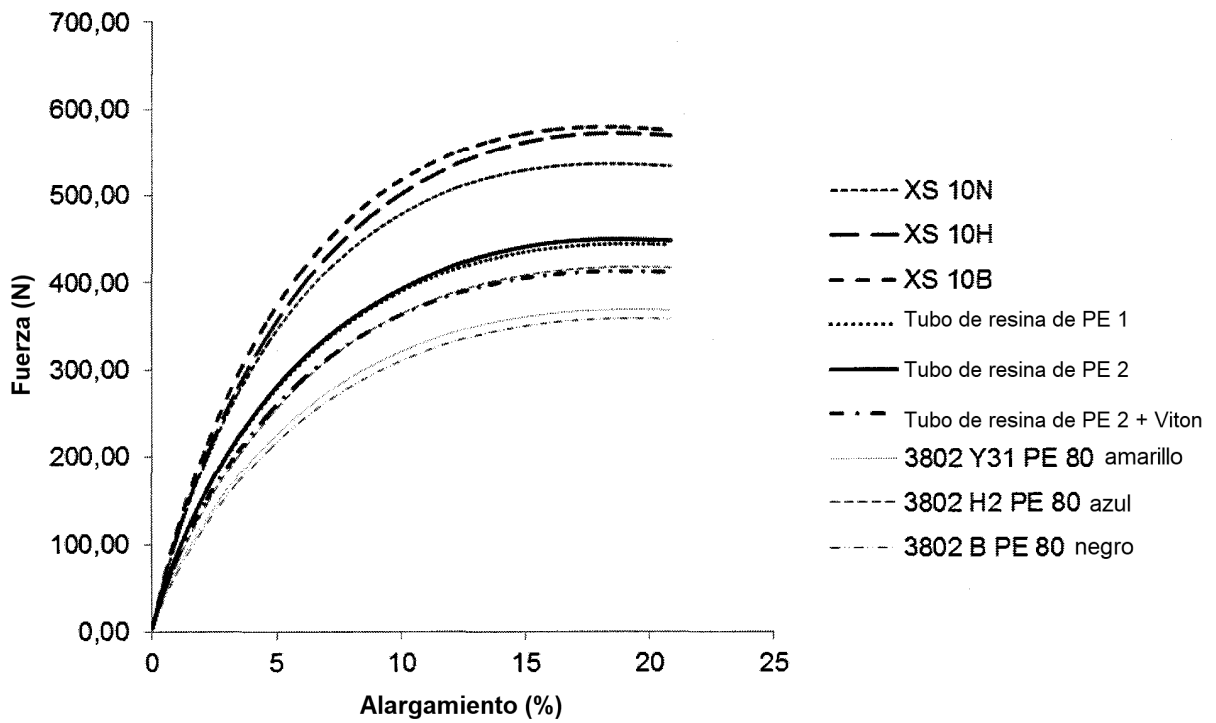


FIG. 6

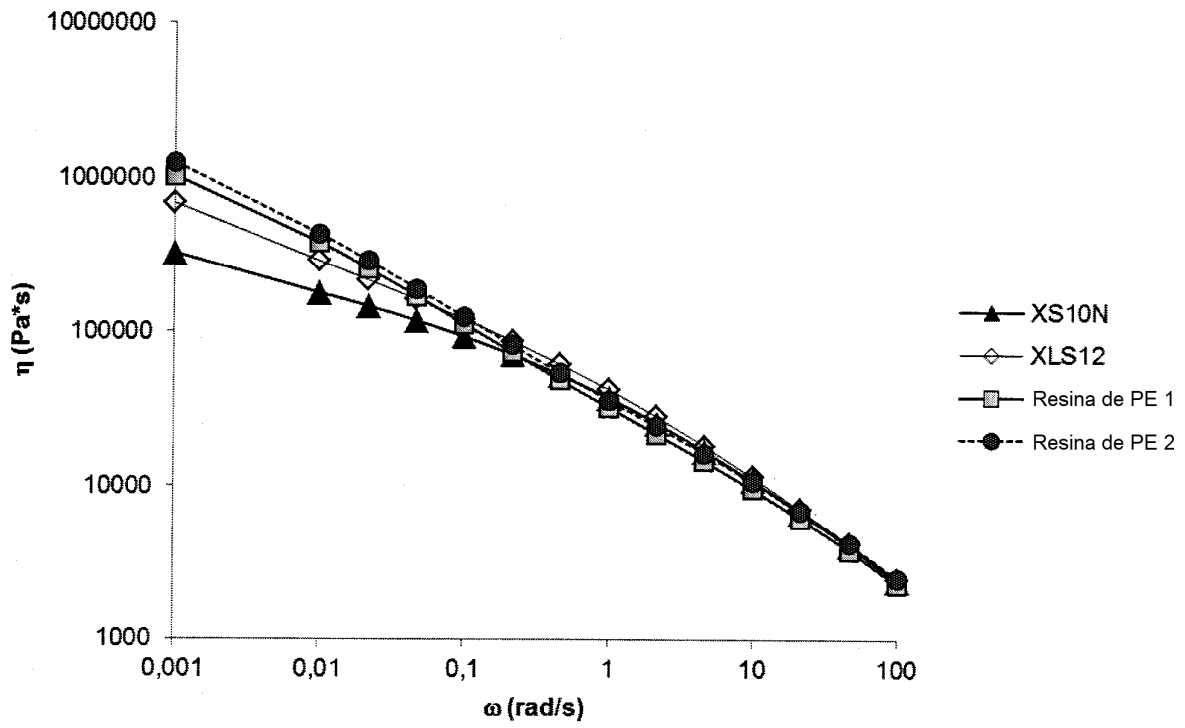


FIG. 7