

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 260**

51 Int. Cl.:
C08F 210/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08735155 .7**
96 Fecha de presentación: **10.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2134755**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.12.2009**

54 Título: **Tuberías que comprenden copolímeros de propileno beta-nucleados**

30 Prioridad:
10.04.2007 EP 07007348

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.05.2012

73 Titular/es:
BOREALIS TECHNOLOGY OY
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:
EMIG, Juergen;
EBNER, Karl y
RUEMER, Franz

74 Agente/Representante:
Miltenyi, Peter

ES 2 381 260 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

Tuberías que comprenden copolímeros de propileno β -nucleados

La presente invención se refiere a una composición de copolímero de propileno, a un artículo moldeado que comprende la composición y al uso de la composición de copolímero de propileno para preparar artículos moldeados, preferiblemente tuberías.

Breve descripción de la técnica relacionada

Los materiales poliméricos se usan frecuentemente para tuberías para diversos propósitos, tales como transporte de fluidos, es decir, transferencia de líquidos o gases, tales como agua o gas natural. El fluido puede transportarse a presión normal o puede presurizarse. Tales fluidos transportados pueden tener diferentes temperaturas, normalmente dentro de un intervalo de temperatura de desde 0°C hasta 70°C. Tales tuberías se fabrican preferiblemente de poliolefinas, habitualmente polietileno o polipropileno.

En particular, si va a transportarse agua caliente o si van a transportarse fluidos presurizados, con frecuencia se considera que materiales poliméricos tales como poliolefinas no son satisfactorios para aplicaciones de tuberías. Para fluidos tal como se identificaron anteriormente, las tuberías deben resistir la deformación asociada con alta temperatura y/o alta presión. En aplicaciones de agua caliente, con frecuencia se producen temperaturas en el intervalo de desde 30 hasta 70°C, con temperaturas máximas de hasta 100°C. También se producen problemas similares con fluidos presurizados, en los que las tuberías deben resistir la presión interna con el fin de proporcionar una estabilidad satisfactoria.

Según el borrador de la norma PREN12202, una tubería de polipropileno para agua caliente debe cumplir el requisito de al menos 1000 horas antes del fallo a 95°C y 3,5 MPa de presión, en particular si la tubería se prepara a partir de un copolímero al azar.

En la técnica, se han dado a conocer diversos enfoques con el fin de proporcionar tuberías preparadas a partir de materiales poliolefinicos que satisfagan al menos parcialmente las necesidades expuestas anteriormente.

La patente austriaca AT 404294 B así como la solicitud de patente internacional WO 99/40151 dan a conocer tuberías de presión que comprenden un cuerpo de tubería de polipropileno extruido. Con el fin de lograr alta resistencia frente al agrietamiento acelerado, el polipropileno empleado para proporcionar el cuerpo de tubería es un polipropileno predominantemente cristalizado en la forma hexagonal β , lo que se logra usando un agente de nucleación a base de amida. Los polipropilenos tal como se identifican en las publicaciones de la técnica anterior mencionadas anteriormente son homopolímeros de propileno, combinados con diversas amidas como agente de nucleación β . Aunque las tuberías tal como se dan a conocer en estos documentos de la técnica anterior ya proporcionan algunas mejoras con respecto a la estabilidad a largo plazo, aún se desean mejoras adicionales en vista de las demandas cada vez mayores con respecto al uso a largo plazo y seguridad de las tuberías preparadas a partir de materiales poliolefinicos.

La solicitud de patente internacional WO 99/24479 da a conocer polímeros de propileno nucleado que se han nucleado con un agente de nucleación polimérico que contiene unidades de compuesto de vinilo. Estos polímeros de propileno pueden emplearse para la preparación de cuerpos formados por extrusión o artículos moldeados, incluyendo tuberías y adaptadores. Sin embargo, el agente de nucleación polimérico tal como se emplea según la descripción del documento WO 99/24479, trata la necesidad de reemplazar agentes de nucleación de bajo peso molecular tales como agentes de nucleación a base de sorbitol o agentes de nucleación a base de benzoato. Sin embargo, estos agentes de nucleación son agentes de nucleación α tradicionales y el agente de nucleación que contiene vinilo polimérico tal como se da a conocer en el documento WO 99/24479 también es un agente de nucleación α . Aunque los polímeros de propileno α -nucleados proporcionan propiedades satisfactorias para varias aplicaciones, no obstante no cumplen los requisitos más estrictos para tuberías de agua caliente o tuberías empleadas para el transporte de fluidos presurizados.

Finalmente, la solicitud de patente internacional WO 03/042260 da a conocer tuberías de presión preparadas a partir de una composición de polipropileno al menos parcialmente cristalizada en la modificación β , en la que el polipropileno puede comprender α -olefinas C₄-C₈ y/o etileno. Sin embargo, los copolímeros de propileno dados a conocer en esta solicitud de patente internacional contienen cantidades bastante altas de comonómeros, tal como se muestra a modo de ejemplo por polímeros con más del 8% en peso de buteno y, en realizaciones, los copolímeros de propileno dados a conocer en el documento WO 03/042260 son terpolímeros que comprenden dos tipos diferentes de comonómeros además de propileno. Se describe que las tuberías de presión dadas a conocer en el documento WO 03/042260 proporcionan resistencia a la presión a largo plazo, de modo que las tuberías de presión dadas a conocer en el documento WO 03/042260 se usan en particular en aplicaciones que requieren el transporte de fluidos presurizados. Sin embargo, debido a las demandas cada vez mayores sobre la estabilidad a largo plazo y seguridad de artículos preparados a partir de materiales poliolefinicos, en particular polímeros de propileno, se requieren mejoras adicionales en particular con respecto a la estabilidad a largo plazo.

Objeto subyacente a la presente invención

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polímero de propileno que permita la preparación de artículos moldeados, en particular tuberías, que proporcionen una estabilidad a largo plazo superior, en comparación con las tuberías tal como se dan a conocer en la técnica anterior.

5 Breve descripción de la presente invención

La presente invención resuelve el objeto anterior proporcionando una composición de copolímero de propileno tal como se define en la reivindicación 1. Se dan a conocer realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes 2 a 11 así como la siguiente memoria descriptiva. La presente invención proporciona además un artículo moldeado de acuerdo con la definición tal como se proporciona en la reivindicación 12. Se dan a conocer realizaciones preferidas en la reivindicación 13, así como en la siguiente memoria descriptiva. La presente invención proporciona finalmente el uso tal como se define en la reivindicación 14. Se definen realizaciones preferidas en la reivindicación 15 así como en la siguiente memoria descriptiva.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra una correlación de los resultados del módulo de flexión frente al contenido de comonomero para copolímeros de propileno que contienen buteno según la presente invención.

La figura 2 muestra una correlación de los resultados del ensayo de propagación de muesca completa FNCT frente al contenido de comonomero para copolímeros de propileno que contienen buteno según la presente invención.

Descripción detallada de la presente invención

Tal como se identifica en la reivindicación 1, la composición de copolímero de propileno según la presente invención de propileno y desde el 2 hasta el 4,5% en peso de un comonomero seleccionado de α -olefinas con de 4 a 8 átomos de carbono, en la que el copolímero de propileno está al menos parcialmente cristalizado en la modificación β .

La redacción en lo que respecta al copolímero de propileno de la presente invención tal como se emplea en el presente documento pretende definir que el copolímero de propileno es un copolímero de propileno y los comonomeros mencionados, lo que significa que están ausentes comonomeros adicionales. Por consiguiente puede considerarse que el copolímero de propileno de la presente invención consiste en los componentes definidos en la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes así como la siguiente descripción. Además, el copolímero de propileno de la presente invención no es un copolímero de propileno heterofásico.

Comonomeros adecuados son en particular α -olefinas con 4 ó 6 átomos de carbono, prefiriéndose particularmente α -olefinas con 4 átomos de carbono. La realización más preferida con respecto al tipo de comonomero es un copolímero de propileno que comprende como comonomero 1-buteno.

Los copolímeros de propileno según la presente invención comprenden preferiblemente sólo un tipo de comonomero, es decir, el copolímero de propileno es un copolímero binario y preferiblemente no un terpolímero. El copolímero de propileno consiste preferiblemente en la cantidad anteriormente identificada de propileno y la cantidad anteriormente identificada de un comonomero; preferiblemente el copolímero de propileno consiste en desde el 94% hasta el 99% en peso de propileno y desde el 1 hasta el 6% en peso de 1-buteno.

La cantidad de comonomero representa del 2 al 4,5% en peso, preferiblemente del 2,5 al 4,5% en peso.

El copolímero de propileno según la presente invención es preferiblemente un copolímero al azar, en el que las unidades derivadas del comonomero se distribuyen estadísticamente en todo el polímero y se prefiere en particular cuando la distribución de comonomero es independiente de la fracción del peso molecular, etc.

Tal como se identifica en la reivindicación 1, el copolímero de propileno está al menos parcialmente cristalizado en la modificación β . Preferiblemente, la cantidad de cristalinidad β del copolímero de propileno es de al menos el 50%, más preferiblemente al menos el 60%, más preferiblemente al menos el 70%, y lo más preferiblemente al menos el 80%.

La modificación β para un copolímero de propileno puede alcanzarse añadiendo un agente de nucleación β , que puede seleccionarse de cualquiera de los agentes de nucleación β conocidos. En la reivindicación 10 se definen ejemplos típicos de agentes de nucleación β . Sin embargo, no se excluyen otros agentes de nucleación β y la presente invención concibe el uso de cualquier agente de nucleación β , que puede definirse como un agente que es adecuado para inducir la cristalización de copolímeros de polipropileno en la modificación hexagonal o pseudo-hexagonal, incluyendo mezclas de tales agentes de nucleación. Otros tipos adecuados de agentes de nucleación β son tal como sigue:

Tipos adecuados de agentes de nucleación β son

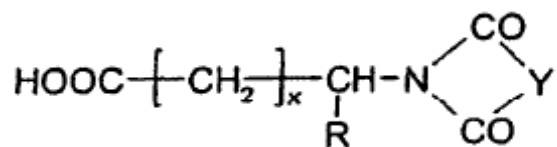
- compuestos de diamida de tipo derivado de ácido dicarboxílico a partir de cicloalquilmonoaminas C₅-C₈ o monoaminas aromáticas C₆-C₁₂ y ácidos dicarboxílicos alifáticos C₅-C₈, cicloalifáticos C₅-C₈ o aromáticos C₆-C₁₂, por ejemplo
- 5
- compuestos de N,N'-di-cicloalquil(C₅-C₈)-2,6-naftaleno-dicarboxamida tales como N,N'-diclohexil-2,6-naftaleno-dicarboxamida y N,N'-dicioctil-2,6-naftaleno-dicarboxamida,
 - compuestos de N,N'-di-cicloalquil(C₅-C₈)-4,4-bifenildicarboxamida tales como N,N'-diclohexil-4,4-bifenildicarboxamida y N,N'-dicipentil-4,4-bifenildicarboxamida,
 - compuestos de N,N'-di-cicloalquil(C₅-C₈)-tereftalamida tales como N,N'-diclohexiltereftalamida y N,N'-dicipentiltereftalamida,
- 10
- compuestos de N,N'-di-cicloalquil(C₅-C₈)-1,4-ciclohexanodicarboxamida tales como N,N'-diclohexil-1,4-ciclohexanodicarboxamida y N,N'-diclohexil-1,4-ciclopentanodicarboxamida,
- compuestos de diamida de tipo derivado de diamina a partir de ácidos cicloalquilmonocarboxílicos C₅-C₈ o ácidos monocarboxílicos aromáticos C₆-C₁₂ y diaminas cicloalifáticas C₅-C₈ o aromáticas C₆-C₁₂, por ejemplo
- 15
- compuestos de N,N'-arileno(C₆-C₁₂)-bis-benzamida tales como N,N'-p-fenileno-bis-benzamida y N,N'-1,5-naftaleno-bis-benzamida,
 - compuestos de N,N'-cicloalquil(C₅-C₈)-bis-benzamida tales como N,N'-1,4-ciclopentano-bis-benzamida y N,N'-1,4-ciclohexano-bis-benzamida,
- 20
- compuestos de N,N'-p-arileno(C₆-C₁₂)-bis-cicloalquil(C₅-C₈)carboxamida tales como N,N'-1,5-naftaleno-bis-ciclohexanocarboxamida y N,N'-1,4-fenileno-bis-ciclohexanocarboxamida, y
 - compuestos de N,N'-cicloalquil(C₅-C₈)-bis-ciclohexanocarboxamida tales como N,N'-1,4-ciclopentano-bis-ciclohexanocarboxamida y N,N'-1,4-ciclohexano-bis-ciclohexanocarboxamida,
- 25
- compuestos de diamida de tipo derivado de aminoácido a partir de reacción de amidación de alquil(C₅-C₈), cicloalquil(C₅-C₈) o aril(C₆-C₁₂)aminoácidos, cloruros de ácido alquil(C₅-C₈), cicloalquil(C₅-C₈)monocarboxílicos o cloruros de ácido monocarboxílico aromático C₆-C₁₂ y alquil(C₅-C₈), cicloalquil(C₅-C₈)monoaminas o mono-aminas aromáticas C₆-C₁₂, por ejemplo
 - N-fenil-5-(N-benzoilamino)pentanoamida y N-ciclohexil-4-(N-ciclohexilcarbonilamino)benzamida.

Otros agentes de nucleación β adecuados son

- compuestos de tipo quinacridona, por ejemplo
- 30
- quinacridona, dimetilquinacridona y dimetoxiquinacridona,
- compuestos de tipo quinacridonquinona, por ejemplo
- quinacridonquinona, un cristal mixto de 5,12-dihidro(2,3b)acridin-7,14-diona con quino(2,3b)acridin-6,7,13,14-(5H,12H)-tetrona y dimetoxiquinacridonquinona y
- compuestos de tipo dihidroquinacridona, por ejemplo
- 35
- dihidroquinacridona, dimetoxidihidroquinacridona y dibenzodihidroquinacridona.

Aún otros agentes de nucleación β adecuados son

- sales de ácido dicarboxílico de metales del grupo IIA del sistema periódico, por ejemplo, sal de calcio de ácido pimélico y sal de calcio de ácido subérico; y
 - mezclas de ácidos dicarboxílicos y sales de metales del grupo IIA del sistema periódico.
- 40
- Aún otros agentes de nucleación β adecuados son
- sales de metales del grupo IIA del sistema periódico y ácidos imido de la fórmula



en la que $x =$ de 1 a 4; $R =$ H, $-\text{COOH}$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$ o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, e $Y =$ residuos aromáticos $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ bivalentes sustituidos con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$ o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, por ejemplo

sales de calcio de ftaloilglicina, hexahidroftaloilglicina, N-ftaloilalanina y/o N-4-metilftaloilglicina.

- 5 Agentes de nucleación β preferidos son uno cualquiera o mezclas de N,N'-diciclohexil-2,6-naftaleno-dicarboxamida, los agentes de nucleación β del documento EP 170889 y los del documento EP 682066.

Tales agentes de nucleación β pueden emplearse en cantidades de desde el 0,0001 hasta el 2,0% en peso, preferiblemente del 0,001 al 1% en peso, más preferiblemente del 0,003 al 0,3% en peso y lo más preferiblemente del 0,003 al 0,25% en peso, basándose en el peso del copolímero de propileno usado. Agentes de nucleación β preferidos seleccionados de pigmentos de quinacridona ilustrados anteriormente se usan preferiblemente en cantidades del 0,001 al 0,01% en peso, tales como el 0,005% en peso, mientras que otros agentes de nucleación β preferidos seleccionados de las sales de metales del grupo II de ácidos carboxílicos dibásicos, tales como sal de calcio de ácido pimérico y sal de calcio de ácido subérico, se emplean preferiblemente en cantidades del 0,1 al 0,3% en peso, tales como el 0,2% en peso. La adición de un agente de nucleación β puede llevarse a cabo mezclando en fundido el copolímero de propileno con el agente de nucleación β , normalmente a temperaturas de desde 175 hasta 250°C en dispositivos adecuados, tales como una prensa extrusora, seguido por enfriamiento y cristalización de la masa fundida según procedimientos que conoce el experto en la técnica.

El copolímero de propileno según la presente invención puede ser monomodal con respecto a la distribución de peso molecular (M_w/M_n) o composición de comonómero o el copolímero de propileno puede ser multimodal, en particular bimodal con respecto a la distribución de peso molecular y/o contenido de comonómero. Se prefieren, sin embargo, copolímeros de propileno monomodales.

La composición de copolímero de propileno según la presente invención tiene normalmente una MFR de desde 0,05 hasta 10 g/10 min a 230°C/2,16 kg. Dependiendo del uso final deseado, la MFR puede estar en el intervalo de desde 0,1 hasta 5 (unidad como anteriormente), y en realizaciones la presente invención contempla valores de MFR de desde 0,1 hasta 0,5, en particular para el uso en aplicaciones de tuberías o valores de MFR de desde 2 hasta 3 para la preparación de artículos preparados mediante operaciones de moldeo.

El copolímero de propileno según la presente invención puede prepararse usando catalizadores convencionales, incluyendo catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores de un único sitio (incluyendo metalocenos), que pueden ser catalizadores soportados. Se dan a conocer catalizadores Ziegler-Natta típicos en la solicitud de patente internacional WO 03/042260 mencionada anteriormente así como en el documento WO 99/24479, incorporados en el presente documento como referencia con respecto a la descripción de componentes catalizadores y condiciones de polimerización.

La composición de copolímero de propileno según la presente invención proporciona propiedades altamente satisfactorias para la preparación de tuberías y otros artículos moldeados, por ejemplo acoplamientos y artículos requeridos para conexiones de tuberías. Las composiciones de copolímero de propileno según la presente invención proporcionan normalmente valores de módulo de flexión por encima de 800 MPa, normalmente de aproximadamente 1000 MPa, tales como de 1200 a 1400 MPa. La composición de copolímero de propileno según la presente invención permite en particular la preparación de tuberías que tienen valores altamente satisfactorios para la propagación de grietas por encima de 700 horas, preferiblemente por encima de 800 horas, más preferiblemente por encima de 900 horas y en realizaciones incluso por encima de 1000 horas, tales como desde 800 hasta 1400 horas, o desde 800 hasta 1300 horas medido mediante FNCTNM5.

De acuerdo con los mismos, la presente invención proporciona además artículos moldeados preparados usando la composición de copolímero de propileno como se define en el presente documento. Preferiblemente, el artículo moldeado se selecciona de tuberías, acoplamientos y otros artículos requeridos para conexiones de tuberías. Las tuberías preparadas a partir de la composición de copolímero de propileno según la presente invención pueden emplearse para diversos fines, en particular las tuberías según la presente invención pueden emplearse como tuberías de agua caliente para aplicaciones domésticas y como tuberías usadas para fines industriales, tales como para el transporte de fluidos calientes y/o presurizados así como fluidos no presurizados.

Debido a las propiedades físicas mejoradas de la composición de copolímero de propileno, las tuberías según la presente invención proporcionan un uso mejorado a largo plazo sin sacrificar la estabilidad y/o seguridad. Las tuberías según la presente invención pueden prepararse con diferentes diámetros y diferentes espesores de pared,

dependiendo del uso final deseado. Las tuberías según la presente invención pueden ser tuberías que tienen una pared monocapa preparada usando la composición de copolímero de propileno según la presente invención o las tuberías según la presente invención pueden ser tuberías multicapa en las que al menos una de las capas comprende la composición de copolímero de propileno según la presente invención. Las otras capas de tales tuberías multicapa pueden seleccionarse según se desee para el respectivo uso final.

Debido a las propiedades físicas mejoradas de la composición de copolímero de propileno según la presente invención, las tuberías según la presente invención pueden tener espesores de pared más pequeños y/o diámetros más grandes, en comparación con tuberías preparadas a partir de materiales convencionales de la técnica anterior sin sacrificar las propiedades físicas. Esto permite, sin reducir la estabilidad a largo plazo, reducir el peso de una tubería dada.

Debido a la posibilidad de proporcionar tuberías con espesores de pared más pequeños (sin sacrificar, tal como se expuso anteriormente, las propiedades físicas), la presente invención también garantiza una conexión más rápida y con mayor eficiencia energética de diferentes segmentos de tubería dado que se requiere menos energía (normalmente calor) para el reblandecimiento/ensanchamiento necesario de los extremos de tubería con el fin de lograr la conexión deseada. Las mismas consideraciones principales también se aplican con respecto a acoplamientos/conectores de tubería, etc. tal como se describe en el presente documento.

Además, tal como ya se expuso en otra parte, las tuberías según la presente invención proporcionan una resistencia mejorada frente al agrietamiento por tensión, que puede evaluarse, por ejemplo, monitorizando el punto en el que la rotura dúctil cambia a rotura frágil. Los materiales según la presente invención muestran una aparición posterior de rotura no dúctil o rotura frágil en comparación con materiales de la técnica anterior.

En esto debe enfatizarse además que, en particular, la mejora con respecto a la resistencia frente al agrietamiento por tensión y la aparición posterior de rotura frágil debe considerarse sorprendente ya que, en particular, convencionalmente se consideraría que la adición de α -olefinas superiores, tales como buteno, aumenta la fragilidad de un material dado. Sin embargo, sorprendentemente este no es el caso para la composición según la presente invención que muestra una mejora en particular con respecto a la resistencia frente a la rotura frágil.

Por consiguiente, las tuberías según la presente invención muestran una resistencia a la presión a largo plazo mejorada así como una mejora adicional con respecto a la aparición de rotura frágil. Las realizaciones preferidas tal como se definieron anteriormente para la composición de copolímero de propileno según la presente invención también se aplican con respecto a los artículos moldeados como se describen en el presente documento.

Los artículos moldeados tal como se definen en el presente documento, en particular tuberías, pueden prepararse según técnicas convencionales conocidas por el experto en la técnica. Procedimientos típicos implican la plastificación o fundición de la composición del polímero de propileno en una prensa extrusora, normalmente a temperaturas en el intervalo de desde 200 hasta 250°C, seguido por extrusión a través de una boquilla anular y enfriamiento. Otros artículos moldeados, tales como adaptadores y acoplamientos, pueden producirse usando técnicas de moldeo convencionales tales como moldeo por extrusión, moldeo por inyección, etc. dependiendo del artículo respectivo que va a fabricarse.

Definiciones y métodos de ensayo

En el presente documento la resistencia a la presión a largo plazo significa una aparición tardía de punto de codo cuando se somete la tubería a ensayo según la norma EN ISO 1167-1:2006 (E). Las muestras de ensayo se tratan según la norma EN ISO 1167-2:2006 (E). Tardío significa que la aparición del punto de codo se desplaza a un tiempo de rotura considerablemente mayor que para tuberías de polipropileno convencionales. Una aparición tardía de un punto de codo también abarca habitualmente que la pendiente de una línea de regresión que conecta los puntos de rotura dúctil en un diagrama log-log es más plana que en comparación con la técnica anterior. Las tuberías usadas para los ensayos tienen un diámetro (medido desde el exterior de la tubería) de 32 mm con un espesor de pared de 3 mm. Las tuberías se producen por extrusión con una prensa extrusora que tiene una temperatura de entrada de aproximadamente 80°C, un perfil de temperatura dentro de la prensa extrusora de desde aproximadamente 180°C hasta aproximadamente 210°C con una temperatura de boquilla de aproximadamente 220°C. Las tuberías extruidas se enfriaron en un baño de agua de 20°C después de la extrusión. La producción durante la extrusión fue de aproximadamente 62 kg/h con un peso de tubería promedio de 255 g/m y una velocidad de línea de 4 m/min.

Descripción de la rotura dúctil, rotura frágil y punto de codo (a una temperatura dada):

Una rotura dúctil se define como una deformación macroscópicamente visible de la geometría de la tubería, por ejemplo, una burbuja de ruptura. Una rotura frágil o una rotura húmeda, ambas de las cuales se denominan a continuación no dúctiles (ND), se define como una rotura que no da como resultado una deformación visible de la geometría de la tubería, por ejemplo, grietas, fisuras. Una rotura húmeda normalmente tiene una grieta tan pequeña que necesita inspeccionarse visualmente para ver agua que penetra fuera de la pared de la tubería. Las roturas frágiles se detectan por pérdida de presión en el equipo de presión de la tubería. Un punto de codo a una

temperatura dada se define como la intersección de la línea de regresión que representa las roturas dúctiles y la línea de regresión que representa las roturas no dúctiles.

Con el fin de calcular el tiempo de vida útil de una tubería a tiempos más largos, se necesita someter las tuberías a un ensayo de presión a diferentes temperaturas según la norma ISO 1167. Los resultados del ensayo de presión a temperaturas superiores, por ejemplo, a 110°C o 95°C, permiten extrapolar la vida útil de la tubería a temperaturas inferiores. El procedimiento de extrapolación se describe en detalle en la norma ISO TR9080 (1992), comúnmente denominada el método de extrapolación estándar (SEM). Este método de cálculo, que se define para tuberías de plástico, se ajusta a una línea de regresión en todas las roturas dúctiles para una temperatura de ensayo dada y una segunda línea de regresión en las roturas no dúctiles de esta temperatura dada. Las líneas no dúctiles son siempre más empinadas que las líneas dúctiles. El método de cálculo se basa en la combinación del conjunto de datos de rotura, en el que a una temperatura dada se someten las tuberías a ensayo a diferentes niveles de tensión para obtener diferentes tiempos de rotura. Además, las tuberías que aún están “en progreso”, es decir, no se ha observado ninguna rotura de tubería y se conoce el tiempo en ensayo en un momento dado y la tensión, también pueden añadirse al conjunto de datos. Esto es particularmente válido para tuberías que aún están en ensayo a tiempos de ensayo más largos. También se definen límites del tiempo de extrapolación en esta norma, por ejemplo, cuando hay resultados de ensayo disponibles a 95°C hasta un año, se permite extrapolar estos resultados de ensayo a 55°C (es decir 95 menos 40) a 50 años. 50 años de extrapolación son relevantes para tuberías de edificios, pero también son relevantes tiempos más cortos tales como de 10 a 20 años de extrapolación, por ejemplo, para tuberías para uso industrial. Las pendientes de las líneas de las roturas no dúctiles son más empinadas (es decir, más negativas) que las de las roturas dúctiles. Dado que el punto en el que se produce el punto de codo influye en gran medida sobre la tensión extrapolada a una temperatura dada, normalmente seleccionada de 30 a 70°C, con tiempos de vida útil extrapolados de 10 a 50 años, es deseable que el punto de codo esté a tiempos largos. El logro de la invención es que el punto de codo a una temperatura dada del nuevo producto se desplaza a tiempos más largos en comparación con la técnica actual.

También es posible, cuando se somete a ensayo una tubería a una temperatura superior tal como 95°C, que no se observe un punto de codo dentro de un tiempo de investigación de 1 año, lo que es de hecho un comportamiento particularmente preferido. En tal caso es posible usar sólo roturas dúctiles para extrapolación de tiempos más largos.

La pendiente de la línea de regresión de los puntos de rotura dúctil tiene una gran influencia sobre los tiempos de vida útil extrapolados. Por tanto es deseable que esta pendiente para una temperatura dada sea lo más grande posible, es decir, la línea de regresión será lo más “plana” posible. Es parte de la presente invención que la línea de extrapolación que une los puntos de rotura dúctil para una temperatura dada sea más plana que en la técnica anterior.

Se ha encontrado sorprendentemente que las tuberías de presión, que comprenden la composición anterior según la presente invención, muestran un comportamiento extraordinariamente mejorado en lo que se refiere a la resistencia a la presión a largo plazo.

La estabilidad a largo plazo como se define en el presente documento se refiere en particular a una resistencia frente a la propagación de grietas, que se determina según el método de ensayo FNCTNM5. Los resultados tal como se notifican en el presente documento con respecto a FNCTNM5 son resultados obtenidos según la norma ISO16770 llevada a cabo por Hessel Ingenieurtechnik, Am Vennstein 1a, 52159 Roetgen, Alemania.

Este ensayo se lleva a cabo con muestras de ensayo preparadas prensando láminas del material con una dimensión de 300 x 300 x 10 mm, seguido por un fresado de muestras de ensayo reales que tienen dimensiones de 110 x 10 x 10 mm. La lámina de ensayo original se prepara a una temperatura de prensado de 200 a 220°C, con un tiempo de mantenimiento (tiempo de fusión) de 10 minutos, seguido por un prensado durante 45 minutos con un perfil de tres etapas (25/50/75 bares) durante 15 minutos cada una, seguido por un enfriamiento con una velocidad de enfriamiento de 15°C/min y una toma de la muestra a una temperatura de 40°C. Durante el enfriamiento se mantiene la presión final. Antes del fresado, las muestras de ensayo reales y los ensayos de lámina moldeada se almacenan a temperatura ambiente durante al menos 96 horas.

Definición de tubería:

El término “tubería” tal como se usa en el presente documento está destinado a abarcar artículos huecos que tienen una longitud mayor que el diámetro.

Definición de acoplamientos y artículos requeridos para conexiones de tuberías:

Los términos “acoplamientos” y “artículos requeridos para conexiones de tuberías” se refieren a partes complementarias tales como adaptadores, válvulas y todas las partes que son comúnmente necesarias para sistemas de tuberías.

Las tuberías, acoplamientos y artículos requeridos para conexiones de tuberías definidos anteriormente pueden contener además de la composición de copolímero de propileno tal como se define en el presente documento materiales auxiliares habituales, tales como cargas, estabilizadores, adyuvantes de procesamiento, agentes

antiestáticos, pigmentos y agentes de refuerzo. A este respecto, debe observarse sin embargo que cualquiera de tales materiales auxiliares que sirven como agentes de nucleación α altamente activos, tales como ciertos pigmentos, no se usan según la presente invención.

- 5 Cantidades típicas de cualquiera de los materiales auxiliares como se mencionaron anteriormente son de hasta el 40% en peso para cargas, del 0,01 al 2,5% en peso para estabilizadores, del 0,01 al 1% en peso de adyuvantes de procesamiento, del 0,1 al 1% en peso de agentes antiestáticos, del 0,2 al 3% en peso de pigmentos y del 0,2 al 3% en peso de agentes de refuerzo, tales como fibras de vidrio.

Determinación de la cristalinidad β

- 10 La cristalinidad β se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La DSC se realizó según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 con una tasa de barrido de 10°C/min. Se calculó la cantidad de modificación β a partir del segundo calentamiento mediante la siguiente fórmula:

$$\text{área } \beta / (\text{área } \alpha + \text{área } \beta)$$

- 15 Dado que la modificación β termodinámica inestable empieza a cambiarse a la modificación α más estable a temperaturas por encima de 150°C, una parte de la modificación β se transfiere dentro del proceso de calentamiento de la medición mediante DSC. Por tanto la cantidad de β -PP determinada mediante DSC es menor que cuando se mide según el método de Turner-Jones por WAXS (A. Turner-Jones y cols., Makromol. Chem 75 (1964) 134).

- 20 “Segundo calentamiento” significa que la muestra se calienta según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 una primera vez y luego se enfría hasta temperatura ambiente a una tasa de 20°C/min. Luego se calienta la muestra una segunda vez, también según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2. Este segundo calentamiento es relevante para medición y cálculo.

- 25 Durante el “primer calentamiento” se destruye toda la historia térmica de la muestra dando lugar a una estructura cristalina diferente, que normalmente procede de diferentes condiciones y/o métodos de procesamiento. Usando el segundo calentamiento para la determinación de la cristalinidad β , es posible comparar muestras independientemente de la forma en que se fabricaron originalmente las muestras.

MFR

Las velocidades de flujo del fundido se midieron con una carga de 2,16 kg a 230°C. La velocidad de flujo del fundido es la cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de ensayo normalizado para la norma ISO 1133 en el plazo de 10 minutos a una temperatura de 230°C bajo un peso de 2,16 kg.

Módulo de flexión

- 30 El módulo de flexión se determinó según el método de la norma ISO 178 usando muestras de ensayo moldeadas por inyección tal como se describe en la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

Ejemplos

- 35 Se polimerizaron copolímeros de propileno-butileno usando un catalizador Ziegler-Natta comercialmente disponible (catalizador de tetracloruro de titanio soportado sobre MgCl_2) adecuado para la producción de copolímeros de polipropileno en una suspensión de monómero.

- 40 Se realizó la polimerización de manera continua en un reactor de pre-polimerización y un reactor de polimerización principal. Las temperaturas, presiones, alimentación de catalizador, de monómero y de hidrógeno en las etapas de polimerización así como la concentración de polímero en el reactor principal se mantuvieron constantes. Se monitorizó de manera continua la concentración de hidrógeno en la mezcla de monómeros líquidos mediante cromatografía de gases. Los parámetros de procesamiento relevantes se indican a continuación:

- 45 Se realizó la primera etapa de polimerización en un reactor pequeño equipado con un agitador y un sistema de enfriamiento, en el que se polimerizó un exceso de una mezcla líquida de los monómeros propileno y 1-buteno durante 9 minutos a 20°C. Se vertieron de manera continua el componente catalizador así como el cocatalizador trietil-aluminio (TEAL) y ciclohexil-metil-dimetoxisilano (CMDMS) en la unidad de pre-polimerización. Se retiró de manera continua el pre-polímero de la unidad de pre-polimerización y se transfirió al reactor de polimerización principal, equipado con un agitador y un sistema de enfriamiento. Se formó el copolímero final con un exceso de los monómeros propileno y 1-buteno. Se alimentó al reactor una corriente continua de monómeros e hidrógeno para el control de la masa molecular. Se retiró el polímero con el fin de mantener la concentración de polímero constante y se desgasificó y se secó el copolímero retirado.

- 50 Sistema catalizador: TEAL/CMDMS (g/g) 4,85; TEAL/Ti (mol/mol) 91

Prepolimerización: presión de 34 bares; temperatura de 20°C; tiempo medio de residencia de 9 minutos; alimentación de catalizador de 4,04 g/h

Reactor principal: presión de 34 bares; temperatura de 65°C; concentración de polímero de 520 g/l; alimentación de monómero de 130 kg/h, concentración de hidrógeno basándose en la alimentación de monómero de 95 ppm

- 5 Se ajustó el contenido de 1-buteno en la alimentación de monómero para obtener contenidos de 1-buteno en los copolímeros finales tal como se deriva de la tabla 1. Los resultados para el módulo de flexión y FNCT también se muestran en la tabla 1. Estos resultados también representados en las figuras 1 y 2 muestran el sorprendente hallazgo de la presente invención. Aunque el módulo de flexión muestra una disminución gradual con cantidades crecientes de comonómero, el valor de FNCT, que corresponde a importantes propiedades de la tubería, es decir, propagación de grietas, muestra sorprendentemente un máximo dentro del intervalo de contenido de comonómero reivindicado en la presente invención. A partir de los valores del módulo de flexión, una caracterización común de composiciones poliméricas, ningún experto en la técnica podía prever tal máximo de rendimiento sorprendente dentro del intervalo de comonómero tal como se reivindica ahora a partir de la importante propiedad de la tubería tal como se representa por el valor de FNCT. A partir de los valores del módulo de flexión, ningún experto en la técnica podía estimar que tal máximo de rendimiento estaba presente. Este logro de la presente invención debe considerarse como completamente sorprendente e inesperado.

Tabla 1

C4 [% en peso]	Módulo de flexión [MPa]	FNCT [horas]
0,9	1617	230
2	1631	437
2,7	1384	767
3,2	1336	931
3,5	1239	912
4,3	1255	1261
6,5	1019	725
8,4	1076	333
8,5	939	527
8,6	998	545

Se combinaron los copolímeros obtenidos de una manera convencional con los siguientes aditivos con el fin de preparar compuestos con los que se llevó a cabo la evaluación mecánica.

- 20 el 0,07% en peso de estearato de calcio
 el 0,25% en peso de tetrakis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol
 el 0,1% en peso de fosfato de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)
 el 0,25% en peso de 3,3',3',5,5',5'-hexa-terc-butil-a,a',a'-(mesitileno-2,4,6-triil)tri-p-cresol
 50 ppm de oro Chinquasia (pigmento naranja 48 de quinacridona).

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de copolímero de propileno, en la que el copolímero de propileno consiste en propileno y desde el 2 hasta el 4,5% en peso de un comonómero seleccionado de alfa-olefinas con de 4 a 8 átomos de carbono, y en el que el copolímero de propileno está al menos parcialmente cristalizado en la modificación β .
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero de propileno es un copolímero al azar.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que la cantidad de cristalinidad β del copolímero de propileno es de al menos el 50%, determinada mediante DSC usando el segundo calentamiento.
- 10 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero de propileno tiene un módulo de flexión de desde aproximadamente 1100 hasta aproximadamente 1400 MPa.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el comonómero es 1-buteno.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la cantidad de comonómero es de desde el 2,5 hasta el 4,5% en peso.
- 15 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el copolímero es un copolímero que comprende sólo un tipo de comonómero.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además un agente de nucleación β .
- 20 9. Composición según la reivindicación 8, en la que el agente de nucleación β se selecciona del grupo que consiste en N,N'-diciclohexil-2,6-naftaleno-dicarboxamida, 5,12-dihidro-quino(2,3-b)acridina-7,14-diona, quino(2,3-b)acridina-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona, sales de ácidos dicarboxílicos con al menos 7 átomos de carbono con metales del grupo II de la tabla periódica, y mezclas de los mismos.
10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el copolímero de propileno tiene una propagación de grietas de desde aproximadamente 800 hasta aproximadamente 1400 horas, medida mediante FNCTNM5.
- 25 11. Artículo moldeado que comprende la composición de copolímero de propileno según las reivindicaciones 1 a 10.
12. Artículo moldeado según la reivindicación 11, en el que el artículo moldeado se selecciona de tuberías, acoplamientos y artículos requeridos para conexiones de tuberías.
- 30 13. Uso de una composición de copolímero de propileno según las reivindicaciones 1 a 10 para preparar artículos moldeados.
14. Uso según la reivindicación 13, en el que el artículo moldeado se selecciona de tuberías, acoplamientos y artículos requeridos para conexiones de tuberías.

FIGURA 1

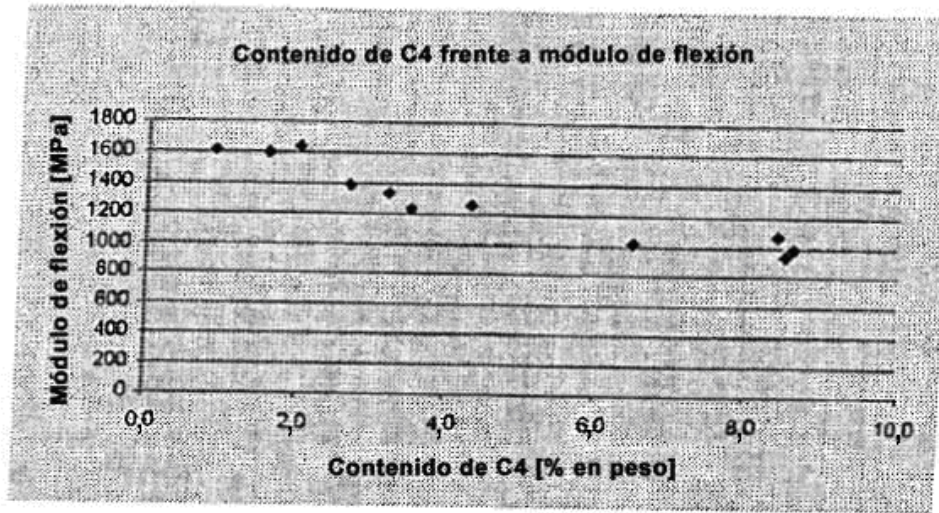


FIGURA 2

