

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 240**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

F16L 9/127 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2009 E 09772257 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2285843**

54 Título: **Copolímeros nuevos**

30 Prioridad:

09.06.2008 EP 08157848

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

20.04.2015

73 Titular/es:

**INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)
Scheldelaan 482
2040 Antwerpen, BE**

72 Inventor/es:

**CHAI, CHOON KOOI y
JAN, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 534 240 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

Copolímeros nuevos

La presente invención se refiere a nuevos copolímeros de etileno y α -olefinas y, en particular, a copolímeros apropiados para su uso como Polietilenos de Alta Resistencia Térmica (PE-RT) para su uso en sistemas de tuberías de agua caliente y similares.

En el pasado, los materiales de polietileno eran reticulados con el fin de alcanzar los requisitos de alta temperatura deseada en particular, resistencia a largo plazo para su uso en aplicaciones de tuberías de agua caliente.

Los polietilenos monomodales tales como polietilenos de densidad media (MDPE) que tienen densidades en el intervalo de 930 - 942 kg/m³ y polietilenos de densidad alta (HDPE) que tienen una densidad en el intervalo de 945 a 965 kg/m³ se han utilizado para aplicaciones en el intervalo de temperatura de alrededor de 0 °C a aproximadamente 50 °C.

El polietileno de alta densidad (HDPE) en particular, se sabe que tiene una buena resistencia mecánica a temperaturas elevadas y se ha utilizado en aplicaciones de envasado, donde se requiere un buen rendimiento a alta temperatura. Sin embargo, las características de resistencia hidrostática a largo plazo de los materiales de HDPE no reticulados en temperaturas más altas son a menudo inadecuados para aplicaciones tales como tuberías de agua caliente.

Estos materiales de tipo PE-RT se han utilizado con éxito durante muchos años en los sistemas de tuberías de agua caliente domésticas e industriales y también como parte de las conexiones de calefacción por suelo radiante y radiadores. Más recientemente, las propiedades de materiales destacados y de procesamiento fácil han hecho tales materiales útiles en aplicaciones industriales de mayor diámetro que los materiales normales de polietileno no se pueden utilizar debido a las limitaciones de alta temperatura.

Para tales aplicaciones los atributos técnicos requeridos de los polímeros son excelente resistencia a la fluencia a alta temperatura, buena estabilidad al calor en entornos de agua clorada, buena procesabilidad y alta flexibilidad.

Más recientemente los polímeros que tienen una distribución multimodal del peso molecular se han utilizado con éxito para su uso en aplicaciones de tuberías de agua caliente. Las composiciones de polietileno con una distribución multimodal del peso molecular (MWD), por ejemplo, una MWD bimodal puede ofrecer ventajas en comparación con la técnica anterior polietilenos unimodales. Por ejemplo los polietilenos bimodales pueden combinar las propiedades mecánicas favorables proporcionadas por polietileno de alto peso molecular con la buena procesabilidad de polietileno de bajo peso molecular.

También se ha encontrado que la reticulación por peróxidos de polímeros muestra cierta mejora en la resistencia a la fluencia de los polímeros a alta temperatura.

Los polietilenos multimodales de la técnica anterior para su uso en aplicaciones de tuberías se describen en los documentos WO 97/29152, WO 00/01765, WO 00/18814, WO 01/92480 y WO 01/25328. En particular, el documento EP 1425344 describe polietilenos multimodales que tienen una densidad en el intervalo de aproximadamente 925 a aproximadamente 950 kg/m³ y el índice de fusión en el intervalo de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5 g/10 min para uso en aplicaciones duraderas, tales como tuberías y muestran un rendimiento excelente de tensión a temperaturas más altas. EP 1448702 describe tuberías para fluidos calientes que comprenden polietilenos multimodales con una densidad en el intervalo de 921 a 950 kg/m³.

El documento WO 05/056657 describe materiales de polietileno multimodales estabilizados que tienen densidades > 925 kg/m³, que son particularmente útiles para aplicaciones de tuberías.

Más recientemente el documento WO 08/064810 describe tuberías que tienen una resistencia mejorada a alta temperatura de nuevo basada en composiciones de polietileno que tienen una distribución de peso molecular bimodal producido en una serie de reactores.

Nuestra solicitud anterior WO 06/120418 describe copolímeros preparados mediante el uso de catalizadores de metaloceno que tienen densidades > 930 kg/m³ y un índice de fusión > 4 g/10 min, apropiado para uso en aplicaciones de rotomoldeo.

Sorprendentemente hemos encontrado ahora que los copolímeros derivados de metaloceno que tienen una densidad más alta, pero menor índice de fusión se pueden usar apropiadamente para aplicaciones PE-RT en particular para uso en aplicaciones de tuberías de agua caliente y de manera importante se pueden usar tanto para

aplicaciones monocapa como multicapa. Se ha encontrado que tales copolímeros muestran el equilibrio de propiedades mecánicas favorables proporcionadas por polietileno de alto peso molecular con la buena procesabilidad de polietileno de bajo peso molecular previamente visto con polímeros multimodales. Además, se obtiene excelente resistencia hidrostática a largo plazo sin ninguna reticulación del material de polietileno.

- 5 Así, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se provee copolímeros de etileno y alfa-olefinas, dichos copolímeros que *se caracterizan por tener*,

(a) una densidad (D) en el intervalo de 930 - 960 kg/m³

(b) un índice de fusión (MI₂) en el intervalo de 0.1 - 3.5 g/10 min

(c) un módulo elástico de fusión G' (G''= 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

- 10 (d) una relación de viscosidades de cizallamiento complejo dinámico $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$ en el intervalo de 1.5 a 5.5.

Los copolímeros de la presente invención suelen tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo de 3.5 a 10.

Los copolímeros de la presente invención suelen tener una distribución de peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo de 3.5 a 10.

- 15 Los nuevos copolímeros de la presente invención presentan un equilibrio de resistencia a la fluencia a alta temperatura y un rendimiento de la flexibilidad del producto caracterizado por las ecuaciones,

$$\epsilon(100\text{ h}) \leq -0.0919 D + 89.5 \quad (e)$$

$$\epsilon(500\text{ h}) \leq -0.124 D + 119.75 \quad (f)$$

- 20 donde D es la densidad (en kg/m³), $\epsilon(100\text{ h})$ y $\epsilon(500\text{ h})$ son, respectivamente, la deformación medida (en %) después de 100 y 500 horas de ensayo de deformación por fluencia a 95 °C, bajo una tensión constante de 2 MPa, de conformidad con la norma ISO 899-1: 2003, usando un espécimen de tipo ISO-1B que se corta a partir de una placa moldeada comprimida (ISO 293: 1996, espesor de 4 mm), mecanizada (estándar ISO2818), se observaron y midieron sus dimensiones (ISO 527-1: 1993).

Preferiblemente, los nuevos copolímeros de la presente invención presentan las siguientes relaciones:

$$\epsilon(100\text{ h}) \leq -0.135 D + 129.86$$

$$\epsilon(500\text{ h}) \leq -0.149 D + 143.2$$

- 25 Los nuevos copolímeros de la presente invención también pueden caracterizarse por una frecuencia crítica (Hz) de la activación de rendimiento a alta temperatura f_{C-HT} determinada de acuerdo con la ecuación

$$f_{C-HT} \geq 0.85 [\eta^*(0.1)/\eta^*(100)] - 0.8 \quad (g)$$

- en donde $\eta^*(\omega)$ es como se define anteriormente.

Preferiblemente

$$f_{C-HT} \geq 2.0 \quad (h)$$

Las alfa-olefinas preferidas son aquellas que tienen átomos de carbono C4 - C12. Las alfa-olefinas más preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

La alfa-olefina preferida es el 1-hexeno.

5 Los copolímeros de acuerdo con la presente invención preferiblemente tienen una densidad en el intervalo de 930 - 945 kg/cm³ y más preferiblemente en el intervalo de 933 a 940 kg/m³ y más preferiblemente en el intervalo de 934 a 938 kg/cm³.

Los copolímeros de acuerdo con la presente invención preferiblemente tienen un índice de fusión (MI₂) en el intervalo de 1.0 a 3.0 y preferiblemente en el intervalo de 1.0 - 1.5.

10 Los copolímeros de acuerdo con la presente invención preferiblemente tienen un módulo elástico de fusión G' (G" = 500 Pa) en el intervalo de 40 - 100 y más preferiblemente en el intervalo de 40 a 70 Pa.

Los copolímeros de acuerdo con la presente invención tienen una relación de viscosidades de cizallamiento dinámico complejo en el intervalo de 2.0 - 5.0 y más preferiblemente en el intervalo de 2.5 - 4.5.

15 Los copolímeros de acuerdo con la presente invención tienen preferiblemente una distribución unimodal de peso molecular. Por distribución unimodal de peso molecular se quiere decir un copolímero que no contiene fracciones de pesos moleculares sustancialmente diferentes. Por pesos moleculares sustancialmente diferentes, se debe entender que, en el caso de la producción en varios reactores en serie, la diferencia en el peso molecular del polímero producido en cada reactor no es mayor que 10%.

20 Los copolímeros de la presente invención se pueden preparar convenientemente mediante el uso de un solo sistema de catalizador de sitio, por ejemplo, un sistema de catalizador de metalloceno que comprende, preferiblemente un complejo de metalloceno monociclopentadienilo, que tiene una configuración "de geometría restringida" junto con un cocatalizador apropiado.

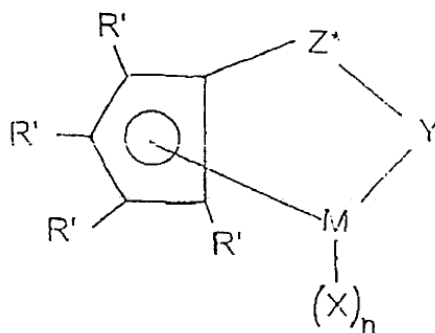
Ejemplos de monociclopentadienilo o complejos de monociclopentadienilo sustituidos apropiados para uso en la presente invención se describen en el documento EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277.

Los complejos apropiados pueden ser representados por la fórmula general:

25 $CpMX_n$

30 en donde Cp es un solo grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido opcionalmente unido de forma covalente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo VIA unido en modo de unión η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, X en cada caso es hidruro o una fracción seleccionada entre el grupo constituido por halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo etc., que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno u opcionalmente un X junto con Cp forma un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Los complejos de monociclopentadienilo preferidos tienen la fórmula:



35 en donde: -

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

- 5 X es hidruro o una fracción seleccionada del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo etc., que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno ,

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

M es hafnio, titanio o zirconio,

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

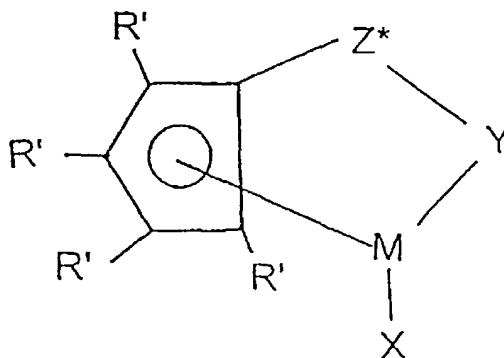
R* en cada caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, dicho

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

- 15 y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo apropiados son (tert-butilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silanotitanio y (2-metoxifenilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silanotitanio dicloruro.

Complejos de metalloceno particularmente preferidos para uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención se pueden representar por la fórmula general:



20

en donde: -

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

25

X es un grupo dieno η^4 neutro unido que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, que forma un complejo π con M;

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

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

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

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

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

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

Más preferiblemente R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, o fenilo o 2 grupos R' (excepto hidrógeno) están unidos entre sí, siendo por lo tanto todo el grupo $C_5R'_4$, por ejemplo, un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo, u octahidrofluorenilo.

Los grupos Y altamente preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contienen un grupo correspondiente a la fórmula -N (R'') - o en donde R'' es hidrocarbilo C_{1-10} .

Los complejos más preferidos son los complejos de amidosilano - o amidoalcanodiilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en donde M es el titanio.

Complejos específicos son los descritos en el documento WO 95/00526 y se incorporan en este documento por referencia.

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

Los cocatalizadores apropiados para uso en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención son aquellos utilizados típicamente con los complejos de metalloceno mencionados anteriormente.

Estos incluyen aluminóxanos tales como metilaluminóxano (MAO), boranos tales como tris (pentafluorofenil) borano y boratos.

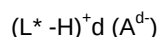
Los aluminóxanos son bien conocidos en la técnica y preferiblemente comprenden aluminóxanos de alquilo lineales y/o cíclicos oligoméricos. Los aluminóxanos se pueden preparar en un número de formas y preferiblemente se preparan poniendo en contacto agua y un compuesto trialkilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio, en un medio orgánico apropiado tal como benceno o un hidrocarburo alifático.

Un aluminóxano preferido es el metilaluminóxano (MAO).

Otros cocatalizadores apropiados son compuestos de organoboro en particular compuestos triarilboro. Un compuesto triarilboro particularmente preferido es el tris (pentafluorofenil) borano.

Otros compuestos apropiados como cocatalizadores son los compuestos que comprenden un catión y un anión. El catión por lo general es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón y el anión es por lo general una especie voluminosa no coordinante compatible capaz de estabilizar el catión.

Tales cocatalizadores pueden representarse por la fórmula:



en donde

L^* es una base de Lewis neutra

$(L^* - H)^+ d$ es un ácido de Bronsted

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

d es un número entero de 1 a 3.

El catión del compuesto iónico se puede seleccionar del grupo que consiste de cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

Adecuadamente, los cationes preferidos incluyen cationes amonio sustituido con trihidrocarbilo por ejemplo. trietilamonio, tripropilamonio, tri (n-butil) amonio y similares. También son apropiados los cationes N, N-dialquilanilinio tales como cationes N, N-dimetilanilinio.

- 5 Los compuestos iónicos preferidos utilizados como cocatalizadores son aquellos en donde el catión del compuesto iónico comprende una sal de amonio sustituido con hidrocarbilo y el anión comprende un borato sustituido con arilo.

Los boratos típicos apropiados como compuestos iónicos incluyen:

tetrafenilborato de trietilamonio

tetrafenilborato de trietilamonio,

tetrafenilborato de tripropilamonio,

- 10 tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,

tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,

tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,

tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de trimetilamonio,

- 15 tetrakis(pentafluorofenil) borato de trietilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de tripropilamonio,

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

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

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

- 20 Un tipo preferido de cocatalizador apropiado para uso con los complejos de metalloceno comprenden los compuestos iónicos que comprenden un catión y un anión en donde el anión tiene al menos un sustituyente que comprende una fracción que tiene un hidrógeno activo.

Los cocatalizadores apropiados de este tipo se describen en el documento WO 98/27119 las porciones pertinentes de los cuales se incorporan en este documento por referencia.

- 25 Ejemplos de este tipo de anión incluyen:

trifenil (hidroxifenil) borato

tri (p-tolil) (hidroxifenil) borato

tris (pentafluorofenil) (hidroxifenil) borato

tris (pentafluorofenil) (4-hidroxifenil) borato

- 30 Ejemplos de cationes apropiados para este tipo de cocatalizador incluyen trietilamonio, triisopropilamonio, dietilmetilamonio, dibutiletilamonio y similares.

Son particularmente apropiados aquellos cationes que tienen cadenas alquilo más largas como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis (alquilo de sebo hidrogenado) metilamonio y similares.

- 35 Los cocatalizadores particularmente preferidos de este tipo son alquilamonio tris (pentafluorofenil) 4- (hidroxifenil) boratos. Un cocatalizador particularmente preferido es el bis (alquilo de sebo hidrogenado) metil amonio tris (pentafluorofenil) (4-hidroxifenil) borato.

Con respecto a este tipo de cocatalizador, un compuesto preferido es el producto de reacción de un alquilamonio tris(pentafluorofenil) 4- (hidroxifenil) borato y un compuesto organometálico, por ejemplo trietilaluminio o un aluminóxano tal como tetraisobutilaluminóxano.

5 Los catalizadores usados para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención pueden ser soportados de manera adecuada.

Los materiales de soporte apropiados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o alternativamente se pueden utilizar soportes poliméricos por ejemplo polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

El material de soporte más preferido para uso con los catalizadores soportados de acuerdo con el método de la presente invención es sílice. Las sílices apropiadas incluyen sílices Ineos ES70 y Grace Davison 948.

10 El material de soporte puede ser sometido a un tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido hidroxilo del material de soporte. Por lo general, los agentes de deshidratación químicos son hidruros de metales reactivos, haluros y alquiles de aluminio. Antes de su uso el material de soporte puede ser sometido a tratamiento a 100 °C a 1000 °C y preferiblemente de 200 a 850 °C en una atmósfera inerte bajo presión reducida.

15 Preferiblemente, los soportes porosos se tratan previamente con un compuesto organometálico preferiblemente un compuesto de organoaluminio y más preferiblemente un compuesto de trialkilaluminio en un solvente diluido.

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

20 Los catalizadores apropiados para uso en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención se describen apropiadamente en el documento WO 04/020487 y WO 05/019275.

Los catalizadores particularmente apropiados para uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención son complejos de metaloceno que se han tratado con monómeros polimerizables. Nuestras solicitudes anteriores WO 04/020487 y WO 05/019275 describen composiciones de catalizador soportadas en donde un monómero polimerizable se utiliza en la preparación del catalizador.

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

Alternativamente, una combinación de uno o más monómeros se pueden utilizar, por ejemplo, etileno y 1-hexeno.

30 El monómero polimerizable preferido es el 1-hexeno.

El monómero polimerizable se utiliza de manera adecuada en forma líquida o, alternativamente, se puede usar en un solvente apropiado. Los solventes apropiados incluyen por ejemplo, el heptano.

El monómero polimerizable se puede adicionar al cocatalizador antes de la adición del complejo de metaloceno o alternativamente, el complejo se puede tratar previamente con el monómero polimerizable.

35 Los copolímeros de la presente invención se preparan preferiblemente en un solo reactor.

Los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar apropiadamente en procesos realizados ya sea en la suspensión o en la fase gaseosa.

40 Por lo general, un procedimiento en suspensión utiliza un diluyente hidrocarburo inerte y temperaturas de aproximadamente 0 °C hasta una temperatura justo debajo de la temperatura a la cual el polímero resultante se hace sustancialmente soluble en el medio copolimerización inerte. Los diluyentes apropiados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o copolímero. Las temperaturas preferidas son de aproximadamente 30 °C hasta aproximadamente 200 °C, pero preferiblemente de aproximadamente 60 °C a 100 °C. Los reactores de bucle son ampliamente utilizados en los procesos de copolimerización en suspensión.

Los nuevos copolímeros se preparan más apropiadamente en un procedimiento en fase gaseosa.

Los procedimientos en fase gaseosa para la copolimerización de olefinas, especialmente para la homopolimerización y la copolimerización de etileno y α -olefinas, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, son bien conocidos en la técnica.

5 Las condiciones de operación típicas para la fase gaseosa son de 20 °C a 100 °C y más preferiblemente de 40 °C a 90 °C con presiones de subatmosférica a 100 bares.

Los procesos en fase gaseosa particularmente preferidos son aquellos que operan en un lecho fluidizado. Ejemplos de tales procesos se describen en el documento EP 89691 y EP 699213, siendo el último un proceso particularmente preferido.

10 Los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar apropiadamente mediante la copolimerización de etileno con alfa-olefinas.

Las alfa-olefinas preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. La alfa-olefina más preferida es el 1-hexeno.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se provee un método para la preparación de copolímeros de etileno y alfa-olefinas que tienen

15 (a) una densidad (D) en el intervalo de 930 a 960 kg/m³

(b) un índice de fusión (MI₂) en el intervalo de 0.1 a 3.5 g/10 min

(c) un módulo elástico de fusión G'(G" = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

(d) una relación de viscosidades de cizallamiento dinámico complejo $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$ en el intervalo de 1.5 a 5.5

20 dicho método que comprende la copolimerización de etileno y dichas alfa-olefinas en presencia de un sistema catalizador como se describe anteriormente.

Los copolímeros de la presente invención son particularmente apropiados para su uso como Polietilenos de Alta Resistencia Térmica (PE-RT) para su uso en sistemas de tuberías de agua caliente y similares.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una tubería que comprende un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene

25 (a) una densidad (D) en el intervalo de 930 - 960 kg/m³

(b) un índice de fusión (MI₂) en el intervalo de 0.1 - 3.5 g/10 min

(c) un módulo elástico de fusión G'(G" = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

(d) una relación de viscosidades de cizallamiento dinámico complejo $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$ en el intervalo de 1.5 a 5.5

30 La idoneidad de resinas para tales aplicaciones está sujeta a las normas de producto y requisitos de rendimiento, por ejemplo (German Industrial Norm o Deutsche Industrie Norm) o las definidas por la ISO (International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland). Con respecto a la presente invención, la norma EN ISO 22391 estándar se ha utilizado para determinar la idoneidad de las resinas para aplicaciones de tubería de agua caliente

35 En otra modalidad, las composiciones de la invención también son apropiados para la fabricación de artículos de tubería que tiene una clasificación MRS (resistencia requerida mínima a 20 °C, durante 50 años) de acuerdo con la norma ISO12162 estándar de al menos 8.0 MPa.

40 Los nuevos copolímeros de la presente invención se utilizan más apropiadamente junto con paquetes de aditivos que actúan sinérgicamente para el medio ambiente de una tubería para su uso en, por ejemplo, suministro de agua clorada. Por ejemplo, antioxidantes y otros aditivos se pueden elegir para el rendimiento con respecto a la atmósfera exterior de la tubería y también para el rendimiento con respecto a la exposición al cloro en el interior de la tubería.

Una primer antioxidante que comprende fosfitos o fosfonitos tales como tris (2,4-di-ter-butilfenol) fosfito (Irgafos[™] 168) se utiliza ventajosamente en la formulación. La composición contiene preferiblemente de 0.01 a 0.3 partes del

primer antioxidante por 100 partes del polímero, más preferiblemente de 0.02 a 0.2 partes, siendo particularmente preferido el contenido de 0.05 a 0.15 partes.

También se puede utilizar ventajosamente, una segunda clase de antioxidantes específicos que provee una protección eficaz de envejecimiento a largo plazo particularmente cuando se expone a un medio acuoso. Por ejemplo, fenoles impedidos de baja polaridad que llevan funciones orgánicas no hidrolizables son apropiadas para garantizar una buena dispersión del antioxidante en la matriz polimérica, pero también una excelente estabilidad a largo plazo y baja lixiviación de subproductos aditivos en el medio acuoso. También se puede utilizar, otros antioxidantes con lenta cinética de la hidrólisis como hidroxilaminas, aminas impedidas estabilizadores de luz (como los derivados de 2,2,6,6-tetrametil piperidina) o tiosinergistas organosulfurados (como diestearil tiodipropionato). Entre los diferentes antioxidantes, se prefieren los fenoles impedidos específicos como 3,3',5,5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxibencil -1,3,5-triazina-2,4,6 (1H, 3H, 5H) triona (Irganox™ 3114). Particularmente preferido es el Irganox™ 1330. La composición contiene preferiblemente de 0.05 a 1 parte del segundo antioxidante por 100 partes del polímero, más preferiblemente de 0.1 a 0.5 partes, siendo particularmente preferidos los contenidos de 0.15 a 0.30 partes.

También se utiliza ventajosamente en la composición, un desactivador metálico, tal como, por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloilhidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis (bencilideno)oxalilo dihidrazida, oxanilida, isoftaloilo dihidrazida, sebacilo bisfenilhidrazida, N, N'-diacetiladipoil dihidrazida, N, N' -bis (saliciloil) oxalilo dihidrazida, N, N'-bis (saliciloil) tiopropionil dihidrazida. N, N'-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxyfenilpropionil) hidrazina (Evernox™ MD 1024). La composición contiene preferiblemente de 0.01 a 0.3 partes de desactivador metálico por 100 partes del polímero, más preferiblemente de 0.02 a 0.2 partes, siendo particularmente preferidos los contenidos de 0.05 a 0.15 partes.

Opcionalmente, se puede utilizar un tercer antioxidante en el paquete de aditivos. Este tercer antioxidante es generalmente un fenol impedido que lleva una función orgánica hidrolizable, por ejemplo, Irganox™ 1010, Irganox™ 1076, o Cyanox™ 1790. La composición contiene preferiblemente menos de 0.3 partes del primer antioxidante por 100 partes del polímero, más preferiblemente menos de 0.2 partes, siendo particularmente preferido el contenido de menos de 0.1 parte.

Opcionalmente, también se puede utilizar un secuestrante de ácido en la formulación. Se sabe que los jabones metálicos, de óxido de metal o de hidrotalcita son secuestrantes de ácido apropiados. Cuando se utiliza dicho secuestrante de ácido, se prefieren los jabones metálicos como estearato de cinc o estearato de calcio u óxido de metal como el óxido de zinc. El óxido de zinc es el secuestrante de ácido más preferido. La composición contiene preferiblemente menos de 0.25 partes de secuestrante de ácido por 100 partes del polímero, más preferiblemente menos de 0.15 partes, siendo particularmente preferido el contenido de menos de 0.1 parte.

Además de coadyuvantes de elaboración, también se pueden usar en el paquete de aditivos estabilizadores UV, pigmentos o colorantes.

Un paquete de aditivo típico comprende 0.1 parte del primer antioxidante (Irgafos™ 168), 0.25 partes del segundo antioxidante (Irganox™ 1330), 0.1 parte de desactivador metálico (Evernox™ MD 1024) y 0.05 partes de secuestrante del ácido (óxido de zinc) por 100 partes de la composición de polímero.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se provee una tubería que comprende un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene

(a) una densidad (D) en el intervalo de 930 - 960 kg/m³

(b) un índice de fusión (MI₂) en el intervalo de 0.1 - 3.5g/10 min

(c) un módulo elástico de fusión G' (G' = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

(d) una relación de viscosidades de cizallamiento dinámico complejo $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$ en el intervalo de 1.5 a 5.5

y un sistema antioxidante que comprende (a) un solo fenol impedido (b) al menos un fosfito y (c) al menos un desactivador metálico.

La presente invención se ilustrará ahora adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos.

EXPERIMENTAL

Ejemplo 1.1 - Preparación del catalizador(a) Tratamiento de sílice con trietilaluminio (TEA)

5 Bajo agitación continua, 1491 L de isohexano y 397 kg de sílice D948 (disponible de W.R. Grace), se adicionaron a un reactor. (La sílice se había calcinado previamente bajo nitrógeno para alcanzar un nivel de grupos hidroxilo de 1.53 mmol/g). A continuación se adicionaron 19.3 kg de una solución en pentano de Octastat 2000 (disponible de Innospec) (2 g/L) y la mezcla se agitó durante 15 minutos. A continuación, se adicionaron lentamente 571 kg de una solución al 12% de trietilaluminio (TEA) en isohexano, durante 1 hora y la mezcla se agitó durante 1 hora más a 30 °C. La suspensión se filtró y se lavó a fondo con isohexano antes de ser transferida a un secador. Se adicionaron 19 kg de una solución en pentano de octastat 2000 (2 g/L) y la mezcla se secó finalmente a 60 °C bajo vacío. Se obtuvieron 428 kg de sílice/TEA. Se encontró que el contenido de aluminio del sólido fue 1.3 mmol/g.

(b) Preparación de componente catalizador 1

15 A 216.9 kg de una solución de 9.58% de $[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2]$ [B $(C_6F_5)_3$ (p-OHC₆H₄)] (Compuesto Iónico A) en tolueno se le adicionaron durante 15 minutos 17.75 kg de solución de TEA en isohexano al 11.7%. La mezcla se agitó adicionalmente durante 15 minutos para producir una solución del componente catalizador 1.

(c) Preparación de una mezcla de $(C_5Me_4SiMe_2N^iBu) Ti (\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$ (Complejo A) con 1-hexeno

A 53.0 kg de una solución del Complejo A en heptano al 11.6% se le adicionaron 47.8 kg de 1-hexeno.

(d) Preparación del catalizador soportado

20 En un reactor, se introdujeron 288 kg de sílice/TEA preparado anteriormente. La solución preparada anteriormente del componente catalizador 1, se alimentó al reactor durante 45 minutos y después la mezcla se agitó durante 30 minutos más. A continuación, los contenidos del reactor se enfriaron a 15 °C y se alimentó la solución preparada anteriormente del Complejo A y 1-hexeno durante un periodo de 30 minutos, y luego la mezcla se agitó durante 1 hora más. Durante la adición, la temperatura interna aumentó a un máximo de 23 °C. A continuación se adicionaron 34 kg de una solución de octastat 2000 en pentano (2 g/L) y la mezcla se secó a 45 °C, hasta que el contenido de solvente residual en el catalizador fue <1%.

El análisis del polvo seco resultante mostró que el contenido de titanio era 44.0 µmol/g, el contenido de boro era 53.7 µmol/g y el contenido de aluminio era 1.02 mmol/g.

2- Polimerización

30 Los copolímeros de acuerdo con la presente invención se prepararon por copolimerización de etileno con hexeno en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa que tiene un diámetro de 0.74 m y utilizando el sistema catalizador preparado anteriormente. Las condiciones detalladas del proceso se resumen en la Tabla 1.

El polvo de polietileno se combinó en atmósfera de nitrógeno en una extrusora de ZSK58 con el siguiente paquete de aditivos: a 99.5 partes de la composición de polietileno, se le adicionaron 0.1 parte de Irgafos™ 168, 0.25 partes de Irganox™ 1330, 0.05 partes de óxido de zinc y 0.1 parte de Evernox™ MD1024.

35 El producto resultante se sometió a caracterización detallada como se resume en la Tabla 2.

Ejemplos 2 a 5

La polimerización y granulación se llevaron a cabo en las condiciones descritas en el ejemplo 1, y las condiciones de proceso detallado para cada ejemplo se resumen en la Tabla 1. El análisis y caracterización también se resumen en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 6

La polimerización y granulación se llevaron a cabo en las condiciones descritas en el ejemplo 1, para preparar un copolímero de alto índice de fusión con una vez más, las condiciones detalladas del proceso resumidas en la Tabla 1, con el análisis y la caracterización resumida en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 7

Se preparó una composición de polietileno bajo las condiciones del ejemplo 1, pero se utilizó un catalizador Ziegler, preparado sustancialmente según el ejemplo 1 del documento EP 998503, en lugar del catalizador de los ejemplos de 1 a 6.

Ejemplo Comparativo 8

- 5 Un copolímero de polietileno bimodal comercial utilizado en aplicaciones de tuberías de agua caliente y fría y vendido por la Dow Chemical Company bajo el nombre comercial Dowlex TM 2388.

TABLA 1

Ejemplos		1	2	3	4	5	CE6	CE7
Temperatura	°C	85	85	84	83	83	85	85
Presión total	bar	20.3	20.3	20.2	20.2	20.3	20.3	20.7
Altura de lecho	m	5.5	5.7	5.7	5.7	5.7	5.5	5.5
Presión parcial del etileno	bar	13.5	13.4	13.1	13	12.9	13.5	9.9
Relación hidrógeno/etileno	mol/mol	0.0017	0.0017	0.0019	0.0020	0.0020	0.0025	0.22
Relación hexano/etileno	mol/mol	0.0022	0.0019	0.0025	0.0024	0.0025	0.0029	0.15
Presión parcial del pentano	bar	2.5	3.3	3.2	3.3	3.2	1.5	1.5
Tiempo de residencia	h	3.5	3.6	4.5	4.6	5.3	3.5	3.5
Rendimiento espacio tiempo	Kg/h/m ³	67.7	85	69	69.1	56.9	85	80
Stadis 425	ppm	10	10	10	9	11	10	0

Determinación de las propiedades del polímero

- 10 La **Densidad** (D) del polietileno se midió según la norma ISO 1183-1 (Método A) y la placa de muestra se preparó de acuerdo con ASTM D4703 (Condición C), donde se enfrió bajo presión a una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min de 190 °C a 40 °C.

El índice de fusión MI₂ y HLMI se midieron usando los procedimientos de la norma ISO 1133 a 190 °C, usando cargas de 2.16 y 21.6 kg, respectivamente.

- 15 Análisis dinámico reológico

- Las medidas reológicas se llevaron a cabo en un reómetro oscilatorio (por ejemplo, Rheometrics RDS-2, ARES) con placas en paralelo de 25 mm de diámetro en un modo dinámico bajo una atmósfera inerte (nitrógeno). Para todos los experimentos, el reómetro era térmicamente estable a 190 °C, durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra de resina moldeada por compresión (con aditivos antioxidantes), estabilizada apropiadamente, en placas en paralelo. A continuación, las placas se cierran con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para asegurar un buen contacto. Después de unos 5 minutos a 190 °C, las placas se comprimen ligeramente y se recorta el exceso de polímero en la circunferencia de las placas. Se dejan otros 10 minutos para estabilidad térmica y para disminuir la fuerza normal de nuevo a cero.

- 25 Se llevaron a cabo dos experimentos de barrido de deformación (SS) inicialmente a 190 °C en atmósfera de nitrógeno para determinar la deformación viscoelástica lineal que generaría una señal de torque que es mayor que 10% de la escala inferior del transductor, sobre el intervalo de frecuencia completa (por ejemplo 0.01 a 100 rad/s). El primer experimento SS se llevó a cabo con una frecuencia aplicada baja de 0.1 rad/s, con el fin de determinar la sensibilidad del torque a baja frecuencia. El segundo experimento SS se llevó a cabo con una alta frecuencia aplicada de 100 rad/s para garantizar que la deformación aplicada seleccionada está suficientemente dentro de la región viscoelástica lineal del polímero, de manera que las mediciones reológicas oscilatorias no inducen cambios

estructurales al polímero durante la prueba. Además, se llevó a cabo un experimento de barrido de tiempo (TS) con una frecuencia aplicada baja de 0.1 rad/s en la deformación seleccionada en atmósfera de nitrógeno (como se determina por los experimentos SS) para comprobar la estabilidad de la muestra durante la prueba.

- 5 A continuación, el experimento de barrido de frecuencia (FS) se llevó a cabo a 190 °C, utilizando el nivel de deformación seleccionado de conformidad anteriormente entre el intervalo de frecuencias dinámicas de 10^{-2} a 100 rad/s en una atmósfera de nitrógeno. Las viscosidades de cizallamiento dinámico complejo, η^* (100) en Pa.s, a una frecuencia dinámica de 100 rad/s, y η^* (0.1), a una frecuencia dinámica de 0.1 rad/s, se determinaron directamente a partir de los datos de viscosidad del experimento de barrido de frecuencia (FS) medidos a 190 °C.

10 Medición de Módulo Elástico de Fusión G' ($G'' = 500$ Pa) a 190 °C

- El experimento de barrido de frecuencia (FS) se lleva a cabo entonces a 190 °C, utilizando el nivel de deformación seleccionado de conformidad anteriormente y los datos reológicos dinámicos así medidos, luego se analizan utilizando el software del reómetro (a saber., Rheometrics RHIOS V4.4 o Orchestrator Software) para determinar el módulo elástico de fusión G' ($G'' = 500$ Pa) a un valor de referencia, constante (500 Pa) del módulo viscoso de fusión (G'').

Análisis de cromatografía de exclusión molecular para la determinación de distribución del peso molecular

- 20 La distribución de peso molecular aparente y las medias asociadas, sin corregir la ramificación de cadena larga, se determinaron mediante cromatografía de exclusión molecular usando un PL220, con 4 columnas Waters HMW 6E y un detector de refractómetro diferencial. El solvente usado fue 1,2,4 Triclorobenceno a 145 °C, que se estabiliza con BHT, de concentración 0.2 g/Litro y se filtra con un filtro de plata Osmonics Inc., de 0.45 μ m. Las soluciones de polímero de concentración de 1.0 g/Litro se prepararon a 160 °C, durante una hora con agitación solo en los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal se fijó en 400 μ l y el flujo nominal fue de 1 ml/min.

Se hizo una calibración relativa utilizando 13 estándares de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

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

- 25 El volumen de elución, V , se registró para cada estándar de PS. A continuación, el peso molecular del PS fue convertido a PE equivalente, utilizando los siguientes parámetros de Mark Houwink $k_{ps} = 1.21 \times 10^{-4}$, $\alpha_{ps} 0.707$, k_{pe}

3.92×10^{-4} , $\alpha_{pe} = 0.725$. A continuación, la curva de calibración $M_{wPE} = f(V)$ se ajustó con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos se hacen con el software Empower Pro de Waters.

- 5 Las fracciones de peso molecular muy bajo (por debajo de 1000 Daltons) se excluyeron de forma rutinaria en el cálculo del peso molecular promedio en número, M_n , y por lo tanto la polidispersidad de polímero, M_w/M_n , con el fin de mejorar la integración en el extremo bajo de la curva de peso molecular, lo que conduce a una mejor reproducibilidad y repetibilidad en la extracción y el cálculo de estos parámetros.

Método de moldeo por compresión para muestras de fluencia a la tracción y análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)

- 10 Las placas para la preparación de muestras fueron moldeadas por compresión según la norma ISO 293:1996 (Plásticos. Muestras de ensayo de moldeo por compresión de materiales termoplásticos), utilizando una prensa hidráulica "Collin P300M". El programa de moldeo de la muestra es de la siguiente manera:

- Aplicación de una presión de 2 bares durante 10 minutos. Durante este período, el molde se calienta hasta 190 °C a una velocidad de 20 °C/min
- 15 • A continuación se aplica una presión de 50 bares, durante 5 minutos a 190 °C, a continuación, se aplicó una presión o 150 bares durante un período de 3 minutos. La muestra se enfría a una velocidad controlada de 15 °C/minuto bajo esta presión.
- Las muestras se retiran una vez que la temperatura está por debajo de 35 °C.

Fluencia a la tracción a alta temperatura

- 20 Los ensayos de fluencia de tracción se llevaron a cabo de conformidad con la norma ISO 899-1:2003 usando muestras tipo ISO-1B. Las muestras se cortaron de placas moldeadas por compresión (espesor de 4 mm, preparadas de manera similar como anteriormente) y se mecanizaron de acuerdo con las instrucciones de la norma ISO2818. Después del mecanizado, se observan las muestras y las dimensiones se miden según la norma ISO 527-1:1993. Las dimensiones de la muestra se reportan en la Tabla 4.

- 25 Las muestras se ensayaron a una tensión constante de 2 MPa a 95 °C en el aire, durante un período de 1000 horas, y la deformación se controló como una función del tiempo, utilizando extensómetros mecánicos. Se registran la curva de tracción completa-tiempo y la deformación medida después 10, 100 y 500 horas.

Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA)

- 30 El análisis térmico mecánico dinámico es una técnica ampliamente utilizada (véase, por ejemplo, KP Menard, *Dynamic Mechanical Analysis - A Practical Introduction*, CRC Press, 1999, ISBN 0-8493-8688-8) para las mediciones de las propiedades viscoelásticas (por ejemplo, los módulos dinámicos complejos, E^*) del polímero en un experimento de deformación mecánica oscilatoria durante un barrido de temperatura programada a una frecuencia controlada (ω). Una deformación sinusoidal (por ejemplo, una deformación sinusoidal $\epsilon(\omega)$) es generalmente impuesta sobre la muestra, que se puede montar para que se doble, (flexión cantilever), se expanda o contraiga (modo de tracción) o sea cizallada si el módulo del material es relativamente bajo.

- 35 La técnica determina el comportamiento de un material cuando se somete a carga dinámica bajo un amplio rango de frecuencias de vibración, en un intervalo de temperatura amplio. El DMTA también tiene una capacidad de multiplexación de frecuencia que se puede utilizar para el cálculo de las energías de activación utilizando el principio de superposición tiempo-temperatura y un software.

- 40 Cuando un material viscoelástico se somete a una carga dinámica (por ejemplo, una deformación sinusoidal $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 \cdot \sin[\omega t]$, donde ω es la frecuencia angular aplicada), la respuesta a la tensión ($\sigma(\omega) = \sigma_1 \cdot \sin[\omega t + \delta]$) conducirá a la deformación por un ángulo de fase denominado a δ . Por conveniencia, la tensión se resuelve en dos componentes; un componente (parte real), que se produce enteramente en fase con la deformación, y un componente (parte imaginaria) que está fuera de fase de 90 grados. Basándose en estos componentes de tensión es posible derivar valores del módulo; el módulo en la fase (almacenamiento) se denomina E' , el módulo fuera de fase (pérdida), se denomina E'' y el módulo de material compuesto, llamado el módulo complejo o dinámico es E^* .
45 Una medida conveniente del comportamiento viscoelástico de un material es el factor de pérdida (o de amortiguación), $\tan \delta$, que es numéricamente igual a E''/E' .

Unas mediciones de barrido de DMTA típicas E' , E'' , E^* y $\tan \delta$ durante un intervalo de temperaturas y frecuencias oscilatorias. Los termogramas suelen ser representados gráficamente para mostrar el módulo de elasticidad, E' , y $\tan \delta$

frente a la temperatura y las relajaciones moleculares mayores son claramente visibles como picos en el registro de $\tan \delta$ frente a la temperatura.

Para la presente invención, todas las mediciones viscoelásticas dinámicas se realizaron en un instrumento EPLEXOR® 500N (suministrado por GABO QUALIMETER Testanlagen GmbH) en un modo de tracción, usando un sensor de fuerza de 150 N. En general, el método de mediciones sigue de cerca a la norma ISO 6721 - Parte 1: 2001 y Parte 4: 1994, excepto que usando una sola muestra con dimensiones de muestra de 55 mm de longitud, 6.5 mm de ancho y 1.5 mm de corte de espesor de una lámina moldeada comprimida como se describió anteriormente. Sin embargo, la longitud de la muestra entre las mordazas de la muestra (L_0) se fijó en 30 mm durante las mediciones.

Antes de las mediciones, el instrumento de DMTA (transductor, la alineación de las mordazas de muestra de ejemplo, sensores de temperatura y controles, etc.) se calibra apropiadamente de acuerdo a las instrucciones del fabricante del instrumento.

Las mediciones implican barridos multi-frecuencia (dentro del régimen viscoelástico lineal) en 8 frecuencias discretas (a saber, 0.1, 0.23, 0.51, 1.15, 2.60, 5.88, 13.28, 30 Hz) en el intervalo de 0.1 a 30 Hz en temperaturas a partir de 20 °C a 130 °C, bajo atmósfera de nitrógeno. Después de cada ensayo, la temperatura se establece en 5 °C más alta y después de una velocidad de calentamiento controlada de 1 °C / min. Para alcanzar las condiciones de equilibrio térmico del siguiente barrido de frecuencia se inicia después de un tiempo de espera de 600 s, en la nueva temperatura. Este procedimiento se repite continuamente hasta que la temperatura está justo por debajo del punto de fusión, a saber, 130 °C. Los datos resultantes de estas frecuencias elegidas, por ejemplo, 0.1 Hz, a continuación, se representarán gráficamente como una función de la temperatura.

Durante las mediciones, la muestra fue sometida a una deformación de tracción estática ($\epsilon_0 = 0.12\%$) con el fin de colocar la muestra bajo tensión. Una pequeña deformación dinámica, $\epsilon_1=0.05\%$, entonces se impone para garantizar un comportamiento viscoelástico lineal de la muestra durante las mediciones de oscilación sinusoidal axial a cada temperatura.,

Determinación de la frecuencia de activación

(a) Pendiente mínima de $\tan \delta$ a 0.1 Hz, entre 85 y 125 °C

De cada uno de los termogramas de $\tan \delta$ versus la temperatura así registrada para las 8 frecuencias discretas como se ha mencionado anteriormente, los derivados, $\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_i + 2.5^\circ\text{C})$, en cada 5 °C de 20 ° a 130 °C se pueden determinar de acuerdo con la siguiente ecuación (1):

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_i + 2.5^\circ\text{C}) = \frac{[\tan \delta(T_i + 5^\circ\text{C}) - \tan \delta(T_i)]}{[(T_i + 5^\circ\text{C}) - (T_i)]} \quad (1)$$

donde T_i es igual a 20, 25, 30, ..., 120, 125, 130 °C, dando valores $\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_i + 2.5^\circ\text{C})$ a partir de $T = 20 + 2.5^\circ\text{C} = 22.5^\circ\text{C}$, a $T = 125 + 2.5^\circ\text{C}$.

Por ejemplo, a partir del espectro de $\tan \delta$ (T) a 0.1 Hz, el primer valor derivado en $T = 22.5^\circ\text{C}$ se calcula como:

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(22.5^\circ\text{C}) = \frac{[\tan \delta(25^\circ\text{C}) - \tan \delta(20^\circ\text{C})]}{[25^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}]},$$

Y el proceso se repite en cada 5 °C, dando la siguiente derivada en $T = 27.5^\circ\text{C}$ como,

$$\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(27.5^\circ\text{C}) = \frac{[\tan \delta(30^\circ\text{C}) - \tan \delta(25^\circ\text{C})]}{[30^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}]}; \dots\dots\dots, \text{etc.}$$

De estos derivados así calculados, o las pendientes, del espectro $\tan \delta$ (T) en cada una de las 8 frecuencias discretas probadas, entonces se determina el valor más bajo producido entre 85 a 115 °C.

Por ejemplo, está pendiente más baja del espectro de $\tan \delta$ (T) a 0.1 Hz se observa como:

$$\min \left[\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_1 + 2,5) \right]_{T_1 \in [85-115^\circ\text{C}] / f=0.1\text{Hz}}$$

Cabe señalar que el término “más bajo” significa en el valor más bajo: por ejemplo, una pendiente negativa de -4 será considerada inferior a una pendiente positiva de 0.3. En este caso, el valor -4 será considerado como el más bajo.

- 5 (b) Frecuencia crítica de activación de los rendimientos de alta temperatura

El cálculo y la determinación de la pendiente mínima demostrada anteriormente para una frecuencia de 0.1 Hz se puede generalizar a las otras 7 frecuencias discretas probadas: 0.23, 0.51, 1,15, 2,60, 5,88, 13,28, 30 Hz:

$$\min \left[\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_1 + 2,5) \right]_{T_1 \in [85-115^\circ\text{C}] / f=0.23\text{Hz}}$$

$$\min \left[\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_1 + 2,5) \right]_{T_1 \in [85-115^\circ\text{C}] / f=0.51\text{Hz}}$$

$$\min \left[\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_1 + 2,5) \right]_{T_1 \in [85-115^\circ\text{C}] / f=1.15\text{Hz}}$$

$$\min \left[\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_1 + 2,5) \right]_{T_1 \in [85-115^\circ\text{C}] / f=2.60\text{Hz}}$$

Estos valores mínimos derivados obtenidos de este modo a continuación, se registraron contra las correspondientes

- 10 8 frecuencias entre 0.1 - 30 Hz, con el eje γ definido por los valores de $\min \left[\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_1 + 2,5) \right]_{T_1 \in [85-115^\circ\text{C}] / f}$ y el eje X definido por la frecuencia (f).

Una frecuencia de activación crítica apropiada de la relajación de alta temperatura y rendimientos (F_{C-HT}) del polímero se define entonces como la intercepción (cuando existe) en el eje X de la mejor ajuste a la ecuación (2) basándose en los valores derivados mínimos entre 0.1 y 2.6 Hz.

$$A \cdot \ln(\text{frecuencia}) + B = \min \left[\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_1 + 2,5) \right]_{T_1 \in [85-115^\circ\text{C}] / f} \quad (2)$$

15

A saber, f_{C-HT} , por lo tanto es la frecuencia (en Hz) que corresponde a:

$$\min \left[\frac{\partial \tan \delta}{\partial T}(T_1 + 2,5) \right]_{T_1 \in [85-115^\circ\text{C}] / f_{C-HT}} = 0 \quad (3)$$

20

Si la ecuación (3) nunca está satisfecha en el intervalo de frecuencia de 0.1 a 30 Hz (sin intercepción entre el registro considerado y el eje X), entonces se dice que el producto particular, probado así no presenta una frecuencia crítica de la activación de los rendimientos de alta temperatura entre 0.1 y 30 Hz.

La presente invención describe los polímeros que tienen una frecuencia crítica (en Hz) de la activación de rendimientos de alta temperatura caracterizados por las ecuaciones:

$$f_{C-HT} \geq 0.85 \eta^*(0.1)/\eta^*(100) - 0.8 \quad (g)$$

$$f_{C-HT} > 2.0 \quad (h)$$

5

Resistencia a la fluencia de la tubería se evaluó en tuberías SDR 17 de 50 mm producidas en una línea de extrusión de Krauss-Maffei según la norma ISO 1167. La resistencia a la presión de la tubería se ha medido a 20 °, 80, 95 y 110 °C bajo diferentes tensiones circunferenciales. Las pruebas se llevaron a cabo en un medio "de agua en agua" para las temperaturas de 20 y 80 °C, y en un medio "de agua en aire" para las temperaturas de 95 y 110 °C.

Los resultados se resumen en la Tabla 5, donde los valores se promedian a partir de los tiempos de falla de dos tuberías ensayadas.

TABLA 2
Propiedades del Polímero

Ejemplos		1	2	3	4
MI2	g/10min	1.07	1.62	1.78	1.50
HLMI	g/10min	25			
Densidad	kg/m ³	936.1	939.2	937.6	938.1
Viscosidad dinámica a 100 rad/s, $\eta^*(100)$	Pa.s	1751	1497	1460	1456
Viscosidad dinámica a 0.1 rad/s, $\eta^*(0.1)$	Pa.s	7208	4967	4725	5218
Relación $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$	-	4.12	3.32	3.24	3.58
G' (G''= 500 Pa)	Pa	58.6	44.0	46.4	50.0
Mw	kDa	115.1	102.6	100.9	103.8
Mn	kDa	28	26.3	27.5	24.8
Mw/Mn		4.1	3.9	3.7	4.2
d(tanδ)/dT Min @ 0.1Hz	-	-4.16	-4.49	-3.98	-5.23
d(tanδ)/dT Min @ 0.22Hz	-	-3.57	-3.57	-3.36	-3.05
d(tanδ)/dT Min @ 0.51Hz	-	-2.44	-2.04	-2.41	-2.42
d(tanδ)/dT Min @ 1.15Hz	-	-1.61	-0.94	-1.26	-1.39
d(tanδ)/dT Min @ 2.6Hz	-	-0.53	-0.46	-0.34	-0.26
Frecuencia de activación como se define por $A \cdot \ln(\text{frecuencia}) + B =$ $[\min(d(\tan\delta)/dT)] = 0$	Hz	4.49	2.95	3.65	2.90

TABLA 2 (cont)

Ejemplos		5	CE 6	CE 7	CE 8
MI2	g/10min	2.65	5.80	1.10	0.85
Densidad	kg/m ³	939.0	937.8	936.0	941
Viscosidad dinámica a 100 rad/s, $\eta^*(100)$	Pa.s	1039	552	1759	1521
Viscosidad dinámica a 0.1 rad/s, $\eta^*(0.1)$	Pa.s	2912	1198	8541	13811
Relación $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$	-	2.80	2.17	4.86	9.08
G' ($G''=500$ Pa)	Pa	45.1	28.0	37.6	110.1
Mw	kDa	89.2		135.7	116.7
Mn	kDa	21.8		31.9	24.1
Mw/Mn		4.1	3.9	4.3	4.8
d(tan δ)/dT Min @ 0.1Hz	-	-3.39	-2.20	-0.94	-4.28
d(tan δ)/dT Min @ 0.22Hz	-	-3.05	-0.98	0.56	-3.43
d(tan δ)/dT Min @ 0.51Hz	-	-1.70	-0.19	1.25	-2.37
d(tan δ)/dT Min @ 1.15Hz	-	-0.63	0.61	2.39	-1.44
d(tan δ)/dT Min @ 2.6Hz	-	0.18	1.27	2.19	-0.61
Frecuencia de activación según como se define por $A \cdot \ln(\text{frecuencia}) + B =$ $[\min(d(\tan\delta)/dT)] = 0$	Hz	2.21	0.56	0.74	4.26

Las composiciones de acuerdo con la invención presentan una buena procesabilidad durante la extrusión de tubería como se ilustra por la viscosidad a una velocidad de cizallamiento alta.

- 5 Además, sin desear estar ligado por la teoría, se cree que las excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura están fuertemente ligadas a las altas frecuencias críticas, tal como se mide por medio del análisis de DMTS: la frecuencia de activación más alta, la deformación más lenta del material, como se mide por las pruebas fluencia a 95 °C (Tabla 3), y el tiempo de fallo más largo durante las pruebas hidrostáticas realizadas en artículos de tubería (Tabla 5).

TABLA 3

Ejemplos	1	2	3	4
MI2 (g/10 min)	1.07	1.62	1.78	1.5
Densidad (kg/m ³)	936.1	939.2	937.6	938.1
Deformación después de 10 h (%), [ϵ (10 h)]: Prueba de fluencia bajo 2 MPa a 95°C	2.85	2.58	2.87	2.73
Deformación después de 100 h (%), [ϵ (100 h)]: Prueba de fluencia bajo 2 MPa a 95°C	3.20	2.84	3.18	3.01
Deformación después de 500 h (%), [ϵ (500 h)]: Prueba de fluencia bajo 2 MPa a 95°C	3.31	2.99	3.30	3.18

Ejemplos	5	CE 6	CE 7	CE 8
MI2 (g/10 min)	2.65	5.8	1.1	0.85
Densidad (kg/m ³)	939	937.8	936.0	941.0
Deformación después de 10 h (%), [ϵ (10 h)]: Prueba de fluencia bajo 2 MPa a 95°C	2.63	3.40	3.27	2.83
Deformación después de 100 h (%), [ϵ (100 h)]: Prueba de fluencia bajo 2 MPa a 95°C	2.91	3.90	3.60	3.20
Deformación después de 500 h (%), [ϵ (500 h)]: Prueba de fluencia bajo 2 MPa a 95°C	3.09	4.18	3.83	3.35

Las composiciones de acuerdo con la invención también se caracterizan por una deformación menor como se mide por pruebas de fluencia a temperatura alta (95 °C) bajo tensión 2 MPa.

TABLA 4**Dimensión de Muestra de Prueba de Fluencia y Condiciones de Prueba**

Ejemplos	1	2	3	4
Longitud de Referencia (mm)	50.01	50.05	50.04	50.02
Ancho (mm)	10.39	10.01	10.01	10.01
Espesor (mm)	4.08	4.13	4.11	4.10
Sección (mm ²)	42.347	41.317	41.173	41.085
Tensión (MPa)	2.000	2.000	2.000	2.000
Carga (Kg)	8.633	8.423	8.394	8.376

Ejemplos	5	CE 6	CE 7	CE 8
Longitud de Referencia (mm)	50.00	50.09	49.98	50.00
Ancho (mm)	10.01	9.93	9.80	10.05
Espesor (mm)	4.05	3.92	3.89	4.07
Sección (mm ²)	40.516	38.884	38.089	40.891
Tensión (MPa)	2.000	2.000	2.000	2.000
Carga (Kg)	8.260	7.928	7.766	8.337

TABLA 5

Ejemplos :		Tiempo de fallo (h)			
Temperatura (°C)	Tensión Circunferencial (MPa)	1	2	3	4
20	10.8	n.t.	2262	185	338
20	10.5	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
20	10.4	n.t.	> 10010	> 9148	> 10010
80	5.5	n.t.	> 7657	25	297
80	5.4	145	n.t.	n.t.	n.t.
80	5.3	n.t.	> 10177	> 3697	> 10176
80	5.2	> 13501	n.t.	n.t.	n.t.
80	5.1	> 16227	n.t.	n.t.	n.t.
80	4.7	> 12607	n.t.	n.t.	n.t.
95	4.4	n.t.	1254	285	1153
95	4.2	n.t.	> 9506	> 2602	> 7815
95	4	> 8768	n.t.	n.t.	n.t.
95	3.8	> 6318	n.t.	n.t.	n.t.
95	3.6	> 6354	n.t.	n.t.	n.t.
110	2.9	n.t.	> 988	21	43
110	2.7	1625	n.t.	n.t.	n.t.
110	2.6	n.t.	> 3452	3253	801
110	2.5	2295	n.t.	n.t.	n.t.
110	2.3	n.t.	> 3683	> 3693	> 3676

TABLA 5 (cont)

Ejemplos		Tiempo de fallo (h)		
Temperatura (°C)	Tensión Circunferencial (MPa)	5	CE. 7	CE 8
20	10.8	> 10010	n.t.	540
20	10.5	n.t.	n.t.	7282
20	10.4	> 10010	n.t.	n.t.
80	5.5	1575	n.t.	539
80	5.4	n.t.	n.t.	n.t.
80	5.3	> 10179	n.t.	n.t.
80	5.2	n.t.	3	n.t.
80	5.1	n.t.	n.t.	n.t.
80	4.7	n.t.	7079	n.t.
95	4.4	1011	n.t.	n.t.
95	4.2	> 7343	n.t.	n.t.
95	4	n.t.	198	n.t.
95	3.8	n.t.	n.t.	n.t.
95	3.6	n.t.	n.t.	n.t.
110	2.9	25	n.t.	n.t.
110	2.7	n.t.	8	n.t.
110	2.6	> 3694	n.t.	n.t.
110	2.5	n.t.	15	> 2100
110	2.3	> 3688	n.t.	n.t.

Nota: A menos que se especifique de otra manera en la tabla, las fallas de modo dúctil solamente se observaron para estas pruebas. n.t. indica que la composición no se ha probado bajo estas condiciones. ">": significa que el producto no falló (la prueba no se detuvo o está todavía en curso)

- 5 Los resultados de las pruebas de tubería indican que la composición de acuerdo con la invención, muestran excelente resistencia a la presión a alta temperatura. En particular, cumple con los requisitos de DIN 16833 estándar (mínimo 165 h a 95 °C bajo una tensión circunferencial de 3.6 MPa) y los de EN ISO 22391 (tiempos de fallo marcadamente superiores a 1000 h, tanto a 95 °C bajo una tensión circunferencial de 4.0 MPa, y a 80 °C bajo una tensión circunferencial de 5.2 MPa). La ventaja de la composición de la invención se muestra mediante la comparación de los resultados obtenidos con el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 7 (productos de índice de fusión similar y densidad). Además, la comparación de los Ejemplos 2 o 5 con el Ejemplo Comparativo 8 demuestra
- 10

también una mejor resistencia hidrostática térmica a largo plazo (LTHS) de las composiciones de la invención, a pesar de su menor densidad y su MI_2 superior.

- 5 Con respecto a la clasificación MRS (resistencia mínima requerida a 20 °C durante 50 años) de acuerdo con la norma ISO12162 tiempo hasta el fallo registrado para los ejemplos en la Tabla 5 a 20 °C indican que las composiciones de la invención pueden exceder el rendimiento de polietilenos PE80 comerciales que tienen una clasificación de MRS de 8.0 MPa. En cuanto a las pruebas a 80 °C, los tiempos de fallo para las composiciones de la invención superan en gran medida el rendimiento de los mismos materiales PE80, que tienen una clasificación de MRS de 8.0 MPa o superior.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina, dicho copolímero que se **caracteriza por** tener

(a) una densidad (D) en el intervalo de 930 - 960 kg/m³,

(b) un índice de fusión (MI₂) en el intervalo de 0.1- 3.5 g/10min,

5 (c) un módulo elástico de fusión G '(G"= 500 Pa) en el intervalo de 40 - 150 Pa, y

(d) una relación de viscosidades de cizallamiento dinámico complejo $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$ en el intervalo de 1.5 - 5.5.

2. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un módulo elástico de fusión en el intervalo 40-100 Pa y más preferiblemente en el intervalo de 40 - 70 Pa.

10 3. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tienen una relación de viscosidades de cizallamiento dinámico complejo en el intervalo de 2.0- 5.0 y más preferiblemente en el intervalo de 2.5 - 4.5.

4. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene la relación:

$$\epsilon (100h) \leq - 0.0919D + 89.5$$

15 en donde D es la densidad y $\epsilon(100h)$ es la deformación medida (%) después de 100 h de ensayo de deformación por fluencia a 95 °C bajo una tensión constante de 2 MPa.

5. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1- 4, que tiene la relación:

$$\epsilon (500h) \leq - 0.124D + 119.75$$

20 en donde D es la densidad y $\epsilon (500h)$ es la deformación medida (%) después de 500 h de ensayo de deformación por fluencia a 95 °C, bajo una tensión constante de 2 MPa.

6. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo de 3.5 -10.

25 7. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene la relación:

$$f_{C-HT} \geq 0.85 [\eta^*(0.1)/\eta^*(100)] - 0.8$$

en donde $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$ es como se ha definido antes y F_{C-HT} representa la frecuencia crítica (Hz) de la activación de rendimiento a alta temperatura.

8. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con la reivindicación 7, en donde

$$f_{C-HT} \geq 2 \text{ Hz}$$

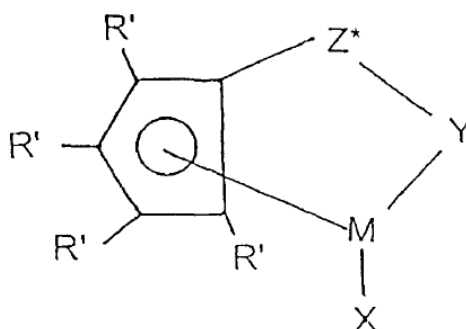
30 9. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la alfa-olefina tiene átomos de carbono C4- C10 y preferiblemente es 1-hexeno.

10. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una distribución de composición unimodal.

11. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores preparadas por el uso de un catalizador de sitio único.

12. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con la reivindicación 11, preparado mediante el uso de un sistema catalizador de metalloceno.

5 13. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el complejo de metalloceno tiene la fórmula general:



en donde: -

10 R' en cada caso se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente de los mismos conectado a las posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo condensado;

X es un grupo dieno unido h^4 neutro que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, que forma un complejo- π con M;

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

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

Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂, o

GeR*₂, en donde:

20 R* en cada caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y sus combinaciones, teniendo dicho R* hasta 10 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo.

14. Un proceso para la preparación de copolímeros de etileno y alfa-olefinas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, dicho proceso se lleva a cabo en la fase gaseosa.

25 15. Una tubería que se compone de un copolímero de etileno y alfa-olefinas, dichos copolímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

16. Una tubería que comprende un copolímero de etileno y una alfa-olefina, dicho copolímero que se caracteriza por tener

(a) una densidad (D) en el intervalo de 930 - 960 kg/m³

30 (b) un índice de fusión (MI₂) en el intervalo de 0.1- 3.5 g/10 min

(c) un módulo elástico de fusión G'(G''= 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

(d) una relación de viscosidades de cizallamiento dinámico complejo $\eta^*(0.1)/\eta^*(100)$ en el intervalo de 1.5 a 5.5.

17. Una tubería de acuerdo con las reivindicaciones 15 - 16 que comprende, además, un sistema antioxidante que comprende

(a) un fenol impedido solo

(b) al menos un fosfito y

5 (c) al menos un desactivador metálico.

18. Una tubería de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 - 17, que tiene una clasificación MARS de acuerdo con ISO12162 de al menos 8.0 MPa.