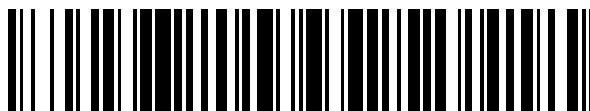


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 954**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/14** (2006.01)

**F16L 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2013 PCT/EP2013/072762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14068027**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2013 E 13783949 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2914658**

54 Título: **Composición de terpolímeros basados en propileno para tuberías**

30 Prioridad:

**01.11.2012 EP 12190936**  
**01.11.2012 US 201261721202 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.01.2017**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)**  
**Via Soperga 14/A**  
**20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CAVALIERI, CLAUDIO y**  
**GALVAN, MONICA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 598 954 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de terpolímeros basados en propileno para tuberías

La presente invención se refiere a una composición que comprende un terpolímero de propileno/etileno/1-hexeno y un copolímero de etileno-propileno heterofásico particularmente apta para la producción de tuberías, especialmente para tuberías de diámetro pequeño.

Los terpolímeros de propileno/etileno/1-hexeno ya son conocidos en la técnica de producción de tuberías. Por ejemplo, la solicitud de patente WO2006/002778 se refiere a un sistema de tuberías que comprende un terpolímero de propileno/etileno y alfa-olefina, donde el contenido de etileno es de 0 a 9% en moles, preferiblemente de 1 a 7% en moles y el contenido de 1-hexeno varía entre 0,2 y 5% en peso. Cuando se necesitan tuberías de diámetro pequeño, es importante que la tubería tenga un espesor de pared limitado. Esto permite obtener tuberías que contienen menos material y, sobre todo, mejorar la eficiencia de la tubería en términos de alimentación debido al diámetro interno superior. Sin embargo, cuando el espesor de la pared se vuelve pequeño, la tubería podría volverse frágil; por lo tanto, es necesario utilizar un material de alta resistencia al impacto, especialmente a baja temperatura.

El solicitante descubrió que es posible seleccionar a partir de estos intervalos, una composición con propiedades mejoradas, en particular, propiedades de impacto mejoradas para uso en tuberías de pequeño diámetro.

Por lo tanto, uno de los objetos de la presente invención es una composición de poliolefina que comprende:

A) de 85,0% en peso a 99,5% en peso; preferiblemente, 90,0% en peso a 99,5% en peso; más preferiblemente, de 99% en peso a 94,0% en peso; incluso más preferiblemente de 96,5% en peso a 94,0% en peso de un terpolímero que contiene propileno, etileno y 1-hexeno, donde:

(i) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno varía entre 1,0% en peso y 5,0% en peso;

(ii) el contenido de unidades derivadas de etileno varía entre 0,5% en peso y 10% en peso;

(iii) la temperatura de fusión varía entre 130°C y 145°C;

B) de 0,5% en peso a 15,0% en peso; preferiblemente de 0,5% en peso a 10,0% en peso; más preferiblemente de 1,0% en peso a 6,0% en peso, incluso más preferiblemente de 3,5% en peso a 6,0% en peso de un copolímero de etileno y un monómero seleccionado de 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, que contiene de 15,0% en peso a 60,0% en peso, preferiblemente, de 20% en peso a 40% en peso, más preferiblemente, de 25% en peso a 35% en peso; de 1-buteno o unidades derivadas de 1-octeno; dicho copolímero tiene preferiblemente un índice de fluidez de fusión (MFR) (medido a 190°C, 2,16 kg de carga) comprendido entre 0,5 g/10 min y 35,0 g/10 min; preferiblemente, entre 1,0 g/10 min y 10,0 g/10 min;

donde la composición de poliolefina resultante tiene un índice de fluidez de fusión (ISO 1133 (230°C, 5 kg) que varía entre 0,2 g/10 min y 4,0 g/10 min; preferiblemente, entre 0,4 g/10 min y 3,0 g/10 min, más preferiblemente, entre 0,5 g/10 min y 2 g/10 min. La suma de A y B es 100.

El término terpolímero se refiere a un polímero que contiene tres monómeros. El término copolímero se refiere a un polímero que contiene dos monómeros.

Preferiblemente, el componente A) tiene una o más de las siguientes características:

(i) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno varía entre 1,0% en peso y 4,5% en peso; preferiblemente, entre 1,1% en peso y 4,1% en peso; más preferiblemente, entre 1,5% en peso y 3,5% en peso; incluso más preferiblemente, entre 1,6% en peso y 3,1% en peso; incluso más preferiblemente, entre 1,8% en peso y 2,7% en peso;

(ii) el contenido de unidades derivadas de etileno es superior a 1,4% en peso, preferiblemente, superior a 1,5% en peso; incluso más preferiblemente, superior a 1,6% en peso, y cumple la siguiente relación (1):

$$C2 < C6 - 0,2 \quad (1)$$

donde C2 es el % en peso del contenido de unidades derivadas de etileno y C6 es el % en peso del contenido de unidades derivadas de 1-hexeno; preferiblemente, la relación (1) es  $C2 < C6 - 0,3$ ; más preferiblemente,  $C2 < C6 - 0,5$ ;

(iii) el índice de fluidez de fusión (MFR) (ISO 1133 230°C, 5 kg) varía entre 0,1 y 3,9 g/10 min; preferiblemente, entre 0,5 y 1,9 g/10 min;

(iv) la temperatura de fusión varía entre 130°C y 138°C; preferiblemente, entre 132°C y 137°C.

Los terpolímeros A) tienen una estereorregularidad de tipo isotáctico de las secuencias propilénicas; esto es claro por el valor bajo de extraíbles en xileno, que es inferior a 10,0% en peso: preferiblemente inferior a 8,0% en peso; más preferiblemente, inferior a 7,0% en peso. Preferiblemente, el componente terpolímero A) tiene un índice de polidispersidad (PI) de entre 2,0 a 7,0; preferiblemente, de entre 3,0 a 6,5; más preferiblemente, de entre 3,5 a 6,0.

La temperatura de cristalización varía, preferiblemente, entre 70°C y 100°C; preferiblemente, entre 80°C y 97°C; más preferiblemente, entre 85°C y 97°C.

Preferiblemente, el componente B) tiene una o más de las siguientes características:

- 5 (i) resistencia a la tensión en el punto de ruptura (ASTM 638) de 0,5 a 10 MPa; preferiblemente, de 0,8 a 5 MPa; más preferiblemente, de 1 a 3 MPa;
- (ii) elongación en el punto de ruptura (ASTM 638) de 300% a 1000%; preferiblemente, de 400% a 800%; más preferiblemente, de 500% a 650%;
- (iii) dureza shore A (ASTM 2240) de 30 a 70; preferiblemente, de 40 a 60; más preferiblemente, de 48 a 58.

10 Con la composición de la presente invención, es posible obtener tuberías, en particular, tuberías de diámetros pequeños, con un espesor de pared particularmente pequeño, aptas para uso incluso bajo presión. Dichas tuberías arrojan un resultado de 0 tuberías rotas cada 10 en la prueba de impacto a -5°C (ISO 9854).

Por lo tanto, otro de los objetos de la presente invención es una tubería, que comprende la composición de la presente invención.

15 El término "tubería", conforme se usa en la presente, incluye también los accesorios, las válvulas y todas las piezas que son comúnmente necesarias para, por ejemplo, un sistema de tuberías de agua caliente. También se incluyen dentro de la definición las tuberías monocapa y multicapa, donde, por ejemplo, una o más de las capas es una capa metálica, que puede incluir una capa adhesiva.

Dichos artículos se pueden fabricar a través de una variedad de procesos industriales bien conocidos en la técnica, como moldeado, extrusión y procesos similares.

20 En otra realización de la invención, la composición de la presente invención comprende además un agente de relleno inorgánico en una cantidad que varía entre 0,5 y 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha composición. Los ejemplos típicos de dichos agentes de relleno incluyen carbonato de calcio, sulfato de bario, dióxido de titanio y talco. Se prefieren el talco y el carbonato de calcio. Algunos agentes de relleno también pueden tener un efecto de nucleación, como es el caso del talco, que es también un agente de nucleación. La cantidad de un agente de nucleación es típicamente de entre 0,2 y 5% en peso con respecto a la cantidad de polímero.

25 La composición de la invención también es adecuada para proporcionar tuberías con paredes de cualquier otra configuración que aquellas con superficie interior y exterior lisa. Algunos ejemplos incluyen tuberías con una pared tipo sándwich, tuberías con una construcción de pared hueca con cavidades que se extienden longitudinalmente, tuberías con una construcción de pared hueca con cavidades espirales, tuberías con una superficie interior lisa y una superficie exterior compacta o hueca, en forma de espiral o anularmente acanalada, independientemente de la configuración de los respectivos extremos de la tubería.

Se producen artículos, tuberías de presión y sus correspondientes accesorios de conformidad con la presente invención de una manera conocida per se, por ejemplo, por (co)extrusión y fundición, por ejemplo.

35 La extrusión de artículos se puede hacer con diferentes tipos de extrusores de poliolefina, por ejemplo, extrusoras de tornillo simple o doble.

Otra realización de la presente invención es un procedimiento en el que dicha composición se moldea para producir dichos artículos.

40 Cuando las tuberías son de capas múltiples, al menos una capa está hecha del terpolímero descrito anteriormente. La capa o las capas adicionales están hechas preferiblemente de un polímero amorfo o cristalino (como homopolímero y co- o terpolímero) de olefinas R-CH=CH<sub>2</sub>, donde R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Se prefieren particularmente los siguientes polímeros:

- 1) homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos;
- 2) Co- y terpolímeros de propileno al azar, con etileno y/o  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, donde el contenido total de comonomero varía de 0,05 % a 20% en peso, o una mezcla de dichos polímeros con homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos;
- 3) mezclas de polímero heterofásico, que comprenden (a) un homopolímero de propileno y/o uno de los co- y terpolímeros del punto (2), y un resto elastomérico (b) que comprende co- y terpolímeros de etileno con propileno y/o una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, que opcionalmente contiene cantidades menores de un dieno, que se describe para el polímero (2) (a); y
- 4) polímeros amorfos, como polímeros fluorados, difluoruro de polivinilo (PVDF), por ejemplo.

En tuberías de capas múltiples, las capas de la tubería pueden tener el mismo espesor o un espesor diferente.

La composición de la presente invención se puede preparar a partir de la mezcla del componente A) y el componente B).

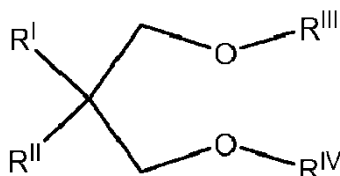
5 El componente A) se puede preparar por polimerización de los monómeros en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta. Un componente esencial de dichos catalizadores es un componente catalítico sólido, que comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un compuesto donador de electrones, ambos soportados sobre un haluro de magnesio en forma activa. Otro componente esencial (cocatalizador) es un compuesto de organoaluminio, como un compuesto de alquilaluminio.

Opcionalmente, se añade un donador externo.

10 Los catalizadores generalmente utilizados en el proceso de la invención son capaces de producir polipropileno con un valor de insolubilidad de xileno a temperatura ambiente mayor que 90%, preferiblemente mayor que 95%.

Los catalizadores que tienen las características arriba mencionadas son bien conocidos en la bibliografía de patentes. Los catalizadores descritos en la patente de los EE.UU. 4,399,054 y la patente europea 45977 son particularmente ventajosos. Se pueden encontrar otros ejemplos en la patente de los EE.UU. 4,472,524.

15 Los componentes catalizadores sólidos utilizados en dichos catalizadores comprenden, como donadores de electrones (donadores internos), compuestos seleccionados del grupo que consiste en éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen N, P y/o S, y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos. Los compuestos donadores de electrones particularmente apropiados son ésteres de ácido ftálico y 1,3-diéteres de fórmula:



20 donde  $R^I$  y  $R^{II}$  son iguales o diferentes y son alquilo  $C_1-C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{18}$  o radicales arilo  $C_7-C_{18}$ ;  $R^{III}$  y  $R^{IV}$  son iguales o diferentes y son radicales alquilo  $C_1-C_4$ ; o son los 1,3-diéteres, donde el átomo de carbono en posición 2 pertenece a una estructura cíclica o policíclica formada por 5, 6 o 7 átomos de carbono, o de n-5 o n'-6 átomos de carbono, y respectivamente n átomos de nitrógeno y n' heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S y Si, donde n es 1 o 2 y n' es 1, 2, o 3, dicha estructura contiene dos o tres insaturaciones (estructura ciclopoleónicas), opcionalmente condensada con otras estructuras cíclicas, o sustituida con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales alquilo lineales o ramificados; cicloalquilo, arilo, aralquilo, radicales alcarilo y halógenos, o condensada con otras estructuras cíclicas y sustituida con uno o más de los sustituyentes mencionados anteriormente, que también se pueden unir a las estructuras cíclicas condensadas; uno o más de los grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o alcarilo mencionados anteriormente y las estructuras cíclicas condensadas que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos como sustitutos de átomos de carbono o hidrógeno, o ambos.

Los éteres de este tipo se describen en las publicaciones de las solicitudes de patentes europeas 361493 y 728769.

Los ejemplos representativos de dichos diéteres incluyen 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diiisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil 2-isoamilo-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis (metoximetil) fluoreno.

35 Otros compuestos donadores de electrones apropiados son ésteres de ácido ftálico, como ftalato de diisobutilo, dioctilo, difenilo y bencilbutilo.

La preparación del componente catalizador mencionado anteriormente se lleva a cabo de conformidad con diversos métodos.

40 Por ejemplo, un aducto de  $MgCl_2 \cdot nROH$  (en particular en forma de partículas esféricas), donde n es generalmente de 1 a 3 y ROH es etanol, butanol o isobutanol, se hace reaccionar con un exceso de  $TiCl_4$  que contiene el compuesto donador de electrones. La temperatura de reacción es generalmente de 80 a 120°C. Luego, el sólido se aísla y se hace reaccionar una vez más con  $TiCl_4$ , en presencia o ausencia del compuesto donador de electrones, después de lo cual se separa y lava con partes alícuotas de un hidrocarburo hasta que todos los iones de cloro hayan desaparecido.

45 En el componente catalizador sólido, el compuesto de titanio, expresado como Ti, está generalmente presente en una cantidad de 0,5 a 10% en peso. La cantidad de compuesto donador de electrones que permanece fija sobre el componente catalítico sólido generalmente es de 5 a 20% en moles con respecto al dihaluro de magnesio.

Los compuestos de titanio que se pueden utilizar para la preparación del componente catalizador sólido son los alcoholatos de halógeno haluro de titanio. El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.

Las reacciones descritas anteriormente resultan en la formación de un haluro de magnesio en forma activa. En la bibliografía se conocen otras reacciones, que causan la formación de haluro de magnesio en forma activa a partir de compuestos de magnesio distintos de haluros, como carboxilatos de magnesio.

5 Los compuestos de Al-alquilo utilizados como cocatalizadores comprenden los Al-trialquilos, como Al-trietilo, Al-trisobutilo, Al-tri-n-butilo, y compuestos Al-alquilo lineales o cíclicos, que contienen dos o más átomos de Al unidos entre sí por medio de átomos de O o N, o grupos  $\text{SO}_4$  o  $\text{SO}_3$ .

El compuesto de Al-alquilo se utiliza generalmente en una cantidad tal que la relación Al/Ti sea de 1 a 1.000.

10 Los compuestos donadores de electrones que pueden utilizarse como donadores externos incluyen ésteres aromáticos de ácido, como benzoatos de alquilo, y, en particular, compuestos de silicio que contienen al menos un enlace Si-OR, donde R es un radical hidrocarbonado.

Los ejemplos de compuestos de silicio incluyen (terc-butil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ , (ciclohexil)(metil) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ , (ciclopentil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  y (fenil) $_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  y (1,1,2-trimetilpropilo) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

También se pueden usar ventajosamente 1,3-diéteres con las fórmulas descritas anteriormente. Si el donador interno es uno de estos diéteres, los donadores externos pueden omitirse.

15 El componente A) se produce preferiblemente con un proceso de polimerización, que se ilustra en la solicitud EP 1 012 195.

20 En detalle, este proceso comprende alimentar los monómeros a dichas zonas de polimerización en presencia de un catalizador en condiciones de reacción y recoger el producto polimérico de dichas zonas de polimerización. En este proceso, las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba a través de una (la primera) de las citadas zonas de polimerización (tubo vertical ascendente) en condiciones de fluidización rápida, salen del tubo vertical ascendente e ingresan a otra (la segunda) zona de polimerización (tubo vertical descendente) a través de la cual fluyen hacia abajo en forma densificada por la acción de la gravedad, salen del tubo vertical descendente y se reintroducen en el tubo vertical ascendente. De este modo se establece la circulación del polímero entre el tubo vertical ascendente y el tubo descendente.

25 En el tubo vertical descendente se alcanzan altos valores de densidad del sólido, que se acercan a la densidad aparente del polímero. Se puede obtener una ganancia positiva en la presión a lo largo de la dirección del flujo, por lo que es posible reintroducir el polímero en el tubo vertical ascendente sin la ayuda de medios mecánicos especiales. De esta manera, se configura una circulación "bucle", que se define por el equilibrio de la presión entre las dos zonas de polimerización y por la pérdida de carga introducida al sistema.

30 Por lo general, la fluidificación rápida en el tubo vertical ascendente se establece mediante alimentación de una mezcla de gas, que comprende los monómeros relevantes, al tubo vertical ascendente. Es preferible que la alimentación de la mezcla de gas se efectúe por debajo del punto de reintroducción del polímero en el tubo vertical ascendente por el uso, de corresponder, de los medios de distribución de gas. La velocidad de transporte del gas en el tubo vertical ascendente es mayor que la velocidad de transporte en condiciones operativas, preferentemente 2 a 35 15 m/s.

40 Generalmente, el polímero y la mezcla gaseosa que abandonan el tubo vertical ascendente se transmiten a una zona de separación sólido/gas. La separación sólido/gas puede realizarse con medios de separación convencionales. Desde la zona de separación, el polímero ingresa al tubo vertical descendente. La mezcla gaseosa que abandona la zona de separación se comprime, enfría y transfiere, de corresponder, y se adicionan monómeros de la composición y/o reguladores de peso molecular al tubo vertical ascendente. La transferencia puede efectuarse por medio de una línea de recirculación para la mezcla gaseosa.

El control del polímero que circula entre las dos zonas de polimerización puede efectuarse mediante la dosificación de la cantidad de polímero que sale del tubo vertical descendente con medios adecuados para controlar el flujo de sólidos, como válvulas mecánicas.

45 Los parámetros de funcionamiento, como la temperatura, son aquellos que son comunes en el proceso de polimerización de olefinas, por ejemplo, entre 50 y 120°C.

Esta primera etapa de proceso se puede llevar a cabo con una presión de funcionamiento de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 6 MPa.

50 Ventajosamente, uno o más gases inertes se mantienen en las zonas de polimerización, en una cantidad tal que la suma de la presión parcial de los gases inertes es preferiblemente de entre 5 y 80% de la presión total de los gases. El gas inerte puede ser, por ejemplo, nitrógeno o propano.

Los diversos catalizadores alimentan el tubo vertical ascendente en cualquier punto de él. Sin embargo, también pueden alimentar cualquier punto del tubo vertical descendente. El catalizador puede estar en cualquier estado físico, por lo tanto, se pueden utilizar catalizadores, ya sea en estado sólido o líquido.

El componente B) se puede preparar mediante el uso del sistema catalizador descrito anteriormente o mediante el uso del sistema catalizador a base de metaloceno. El componente B) se puede obtener mediante el uso de procesos de polimerización en fase GASP, procesos de polimerización de suspensión o procesos de polimerización de solución.

5 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención, sin limitar su propósito.

### Ejemplos

#### Métodos de caracterización

- 10 - Temperatura de fusión y temperatura de cristalización: Determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC), un valor de  $6 \pm 1$  mg se calentó a  $220 \pm 1^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  y se mantuvo a  $220 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 2 minutos en corriente de nitrógeno; posteriormente se enfrió a una velocidad de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  a  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ , y se mantuvo esta temperatura durante 2 min para cristalizar la muestra. Luego la muestra se fundió nuevamente a una tasa de aumento de temperatura de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  a  $220^\circ\text{C} \pm 1$ . Se registra el examen de fluidez, se obtiene un termograma, y, a partir de esto, se leen las temperaturas de fusión y temperaturas de cristalización.
- 15 - Índice de fluidez de fusión: Determinado de conformidad con el método ISO 1133 ( $230^\circ\text{C}$ , 5 kg).
- Solubilidad en xileno: Determinado de la manera que se menciona a continuación.

20 Se introducen 2,5 g de polímero y 250 ml de xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. Se eleva la temperatura en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución transparente obtenida se mantiene entonces a reflujo y agitación durante 30 minutos más. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua termostático a  $25^\circ\text{C}$ , también durante 30 minutos. El sólido así formado se filtra sobre papel de filtrado rápido. Se vierten 100 ml del líquido filtrado en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno para eliminar el disolvente por evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a  $80^\circ\text{C}$  al vacío hasta que se obtiene un peso constante. Luego se calcula el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

25 - Contenido de 1-hexeno y etileno: Determinado por espectroscopia de  $^{13}\text{C}$  RMN en terpolímeros: Análisis de RMN. Los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN se obtuvieron en un espectrómetro AV-600 que funciona a 150,91 MHz en el modo de transformación Fourier a  $120^\circ\text{C}$ . El pico de polipropileno CH se utilizó como referencia interna a 28,83. El espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN se obtiene con los siguientes parámetros:

Anchura espectral (SW)	60 ppm
Centro del espectro (O1)	30 ppm
Secuencia de desacoplamiento	WALTZ 65_64pl
Programa de impulsos <sup>(1)</sup>	ZGPG
Longitud de impulsos (P1) <sup>(2)*</sup>	por $90^\circ$
Cantidad total de puntos (TD)	32K
Retardo de relajación <sup>(2)</sup>	15seg
Cantidad de transitorios <sup>(3)</sup>	1.500

30 La cantidad total de 1-hexeno y etileno como porcentaje molar se calcula a partir de diada con las siguientes relaciones:

$$[P] = PP + 0,5 PH + 0,5 PE$$

$$[H] = HH + 0,5 PH$$

$$[E] = EE + 0,5 PE$$

35 Las asignaciones del espectro  $^{13}\text{C}$  RMN de copolímeros de etileno/1-hexeno/propileno se calcularon de conformidad con la siguiente tabla:

## ES 2 598 954 T3

### Zona Cambio químico Asignaciones Secuencia

1	46,93 - 46,00	$S_{\alpha\alpha}$	PP
2	44,50 - 43,82	$S_{\alpha\alpha}$	PH
3	41,34 -4,23	$S_{\alpha\alpha}$	HH
4	38,00 - 37,40	$S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}$	PE
5	35,70 -35,0	$4B_4$	H
6	35,00 - 34,53	$S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}$	HE
7	33,75 33,20	CH	H
8	33,24	$T_{\delta\delta}$	EPE
9	30,92	$T_{\beta\delta}$	PPE
10	30,76	$S_{\gamma\gamma}$	XEEX
11	30,35	$S_{\gamma\delta}$	XEEE
12	29,95	$S_{\delta\delta}$	EEE
13	29,35	$3B_4$	H
14	28,94 - 28,38	CH	P
15	27,43 - 27,27	$S_{\beta\delta}$	XEE
16	24,67 -24,53	$S_{\beta\beta}$	XEX
17	23,44 -23,35	$2B_4$	H
18	21,80 - 19,90	$CH_3$	P
19	14,22	$CH_3$	H

Elongación en el punto de fluencia: medida de conformidad con ISO 527.

Elongación en el punto de ruptura: medida de conformidad con ISO 527.

Tensión en el punto de ruptura: medida de conformidad con ISO 527.

Prueba de impacto para tuberías: ISO 9854

5 Impacto Izod: ISO 1801A

Muestras del análisis mecánico

Las muestras se obtuvieron de conformidad con ISO 294-2

Módulo de elasticidad

Determinado de conformidad con ISO 178.

10 Módulo de tensión

Determinado de conformidad con ISO 527

Preparación del componente A)

Los copolímeros se preparan por polimerización de propileno, etileno y hexeno-1 en presencia de un catalizador en condiciones continuas en una planta que comprende un aparato de polimerización que se describe en el documento EP 1 012 195.

15

El catalizador se envía al aparato de polimerización que comprende dos reactores cilíndricos interconectados, el tubo vertical ascendente y el tubo vertical descendente. Las condiciones de fluidización rápida se establecieron en el tubo vertical ascendente mediante el reciclaje de gas del separador de gas/sólido. En los ejemplos 1-5 no se utilizó una barrera alimentación.

5 El catalizador empleado comprende un componente catalizador preparado por analogía con el ejemplo 5 del documento EP-A-728 769, pero con uso de  $MgCl_2 \cdot 1,7C_2H_5OH$  microesferoidal en lugar de  $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$ . Dicho componente catalizador se utiliza con dicitopentil dimetoxi silano (DCPMS) como donador externo y con trietilaluminio (TEA).

10 Las partículas del polímero que salen del reactor se someten a un tratamiento de vapor para eliminar los monómeros reactivos y las sustancias volátiles y luego se secan. Las principales condiciones operativas y características de los polímeros producidos se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

COMPONENTE	A)
Componente catalizador TEA/sólido, g/g	4
TEA/DCPMS, g/g	4
$C_6/(C_3+C_6)$ , mol/mol	Tubo vertical ascendente 0,03
$C_6/(C_3+C_6)$ , mol/mol	Tubo vertical descendente 0,038
$C_2/(C_3+C_2)$ , mol/mol	Tubo vertical ascendente 0,023
$C_2/(C_3+C_2)$ , mol/mol	Tubo vertical descendente 0,0035

etileno C2; propileno C3; 1-hexeno C6

Las propiedades del material obtenido se informan en la Tabla 2.

15

Tabla 2

	Ej. 1
MFR 5 Kg/230°C	g/10min 1,03
C6-RMN	% en peso 2,6
C2-RMN	% en peso 1,7
X.S.	% 6,6
Caracterización ISO	
Módulo de elasticidad 24 h	MPa 830
Módulo de tensión 24 h	MPa 750
IZOD 0°C 24h	kJ/m2 8
Tensión en el punto de fluencia	% 26
Elongación en el punto de ruptura	kJ/m2 360
Tm	°C 136
Tc	°C 93

Componente B)



## ES 2 598 954 T3

El componente B) es un plastómero de etileno/1-buteno que comercializa Down con el nombre comercial Engage 7467. Las características de dicho copolímero se informan en la Tabla 3.

Tabla 3

Contenido propileno	% en peso 68,2	
Contenido 1-buteno	% en peso 31,8	
MFR (190°C, 2,16Kg)	g/10'	1,2
Resistencia a la tensión en el punto de ruptura (ASTM D 638) MPa	2	
Elongación en el punto de ruptura (ASTM D 638)	%	600
Dureza Shore A (ASTM D 2240)	-	52

5 Los componentes A y B se mezclaron en varios porcentajes y se analizaron las mezclas resultantes. Los resultados se informan en la Tabla 4.

Tabla 4

Mezcla	1	2	3	C1
Componente	B	B	B	
División*	% en peso 1	3	5	
MFR ISO 1133	g/10min	0,64	0,65	0,69 0,74
Tensión en el punto de ruptura	%	32,1	33,4	32,8 34,7
Elongación en el punto de ruptura	%	380	361	350 400
Punto de fusión	°C	135,5	135,7	138,8 137,5

\*La cantidad restante es el componente A.

C1 es el ejemplo comparativo. Las características se informan en la Tabla 5.

10 Las mezclas 2 y 3 se extruyeron de tuberías con un diámetro exterior de 22 mm y se produjo una pared de 2,8 mm de espesor. Se sometió a prueba de impacto a -5°C y 0 de 10 resultaron rotas. La mezcla del ejemplo comparativo C1 se ha extruido de tuberías con un diámetro exterior de 22 mm y se produjo una pared de 2,8 mm de espesor. Se sometió a prueba de impacto a -5°C y 10 de 10 resultaron rotas.

### Ejemplo comparativo C1

El ejemplo comparativo C1 es una mezcla de un terpolímero de propileno/etileno/1-hexeno y un copolímero de propileno/etileno. Las características del componente y la mezcla se informan en la Tabla 5.

15

Tabla 5

C1	Terpolímero	Copolímero
Xileno soluble a 25°C %	<10	<25
Viscosidad intrínseca dl/g	nm	3
Contenido 1-hexeno % en peso	2,6	-
Contenido etileno % en peso	1	10
MFR 230°C-5Kg	g/10min	1
División	90	10

## ES 2 598 954 T3

**C1**

Terpolímero Copolímero

nm=no medido

La mezcla 2 se ha extruido de tuberías con un diámetro exterior de 22 mm y se produjo una pared de 2,8 mm de espesor. Se sometió a prueba de impacto a -5°C y 0 de 10 resultaron rotas. La mezcla del ejemplo comparativo C1 ha sido sometida a la misma prueba, en la que 7 de 10 resultaron rotas.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de poliolefina que comprende:

A) de 85,0% en peso a 99,5% en peso; Un terpolímero que contiene propileno, etileno y 1-hexeno donde:

(i) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno oscila entre 1,0% en peso y 5,0% en peso;

5 (ii) el contenido de unidades derivadas de etileno oscila entre 0,5% en peso y 10,0% en peso;

(iii) la temperatura de fusión varía entre 130°C y 145°C;

B) de 0,5% en peso a 15% en peso; de un copolímero de etileno y un monómero seleccionado entre 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno; donde la composición de poliolefina resultante tiene un índice de fluidez (230°C/5 kg ISO 1133) oscila entre 0,2 g/10 min y 4,0 g/10 min; la suma de A + B es 100.

10 2. La composición de poliolefina de conformidad con la reivindicación 1 donde el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno en el componente A) varía entre 1,0% en peso y 4,5 % en peso y el contenido de unidades derivadas de etileno es superior a 1,5% en peso y cumple la siguiente relación (1):

$$C2 < C6 - 0,2 \quad (1)$$

15 donde C2 es el contenido en % en peso de unidades derivadas de etileno y C6 es el contenido en % en peso de unidades derivadas de 1-hexeno.

3. La composición de poliolefina de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-2 donde el índice de fluidez de fusión (MFR) (ISO 1133 230°C, 2,16 kg) oscila entre 0,2 y 4 g/10 min;

20 4. Los sistemas de tubería y hojas comprenden una composición de poliolefina de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3.

5. Las tuberías multicapa o monocapa y las hojas donde al menos una capa comprende la composición de poliolefina de conformidad con la reivindicación 1.