

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 538**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2014 PCT/US2014/015517**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO2014126839**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2014 E 14705692 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2956505**

54 Título: **Composiciones poliméricas basadas en etileno con aptitud de procesado mejorada**

30 Prioridad:

14.02.2013 US 201361764830 P

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

21.06.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**WHITED, STEPHANIE M.;
TAMBLING, TROY M.;
KAPUR, MRIDULA;
PATTERSON, SARAH E.;
CHANG, DANE y
MICHIE, WILLIAM J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 618 538 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

Composiciones poliméricas basadas en etileno con aptitud de procesado mejorada

Antecedentes

5 La presente invención proporciona composiciones poliméricas basadas en etileno y artículos preparados a partir de las mismas. Las composiciones de la invención tienen una aptitud de procesado mejorada, y son particularmente apropiadas para su uso en la extrusión de tuberías de alta presión.

10 Las resinas convencionales para tuberías producidas con catalizadores de Ziegler-Natta normalmente tienen propiedades mecánicas excelentes, pero resultan difíciles de procesar. Muchas de estas resinas tienen baja resistencia en masa fundida, y de este modo, baja resistencia al sangrado, lo cual contribuye a la dificultad de extrusión de tubería a partir de estas resinas. La resistencia en masa fundida y la resistencia al sangrado se pueden mejorar por medio de modificación de la resina después del reactor, tal como acoplamiento de azida (véase, por ejemplo, los documentos WO2006/065651, WO2010/088265 y WO2011/062961). No obstante, se ha descubierto que las resinas con acoplamiento de azida pueden resultar difíciles de procesar en condiciones extremas de cizalladura. En condiciones de alta cizalladura, la tubería formada a partir de dichas resinas tiene superficies externa e interna muy rugosas. Como resultado de ello, dichas resinas se pueden procesar a tasas de cizalladura bajas, dando como resultado menores tasas de producción. En algunos casos, la rugosidad superficial externa puede eliminarse mediante el uso de un coadyuvante de proceso. En otros casos, incluso con el coadyuvante de proceso, la rugosidad superficial no se puede eliminar. Otro enfoque para eliminar la rugosidad consiste en disminuir la cantidad de azida usada para acoplar la resina. No obstante, no se ha demostrado que la reducción del contenido de azida sea una solución universal para todas las resinas de tubería y todas las condiciones de fabricación de tuberías.

De este modo, existe una necesidad de nuevas resinas de tuberías que se puedan procesar a tasas de cizalladura elevadas, y que tengan como resultado buen aspecto superficial y buenas propiedades de tubería. Estas necesidades se han cumplido mediante la siguiente invención.

25 Compendio de la invención

La invención proporciona una composición que comprende los siguientes componentes:

30 A) una primera composición, en la que la primera composición comprende un primer polímero basado en etileno y un segundo polímero basado en etileno, y en la que la proporción de "índice en masa fundida de carga elevada (I21) de la primera composición" con respecto al "índice en masa fundida de carga elevada (I21) del primer polímero basado en etileno" es mayor o igual que 40, y

B) uno o más compuestos de azida presentes en una cantidad igual o mayor que 50 ppm, basado en el peso de la primera composición.

Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 muestra la Energía Específica frente a la Tasa de Rendimiento para resinas comparativas y de la invención. Las líneas se han dibujado a partir de los puntos de datos medidos para indicar las tendencias.

Descripción detallada

Como se ha comentado anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende los siguientes componentes:

40 A) una primera composición, en la que la primera composición comprende un primer polímero basado en etileno y un segundo polímero basado en etileno, y en la que la proporción de "índice en masa fundida de carga elevada (I21) de la primera composición" con respecto al "índice en masa fundida de carga elevada (I21) del primer polímero basado en etileno" es mayor o igual que 40, y

B) uno o más compuestos de azida presentes en una cantidad mayor o igual que 50 ppm ($\mu\text{g/g}$), basado en el peso de la primera composición.

45 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

La primera composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

50 El primer polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

El segundo polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

5 En una realización, la primera composición comprende un primer polímero basado en etileno y un segundo polímero basado en etileno, y en la que la proporción de "índice en masa fundida de carga elevada (I21) de la primera composición" con respecto al "índice en masa fundida de carga elevada (I21) del primer polímero basado en etileno" es mayor o igual que 45, de forma adicional mayor o igual que 50, de forma adicional mayor o igual que 55.

10 En una realización, la primera composición comprende un primer polímero basado en etileno y un segundo polímero basado en etileno, y en la que la proporción de "índice en masa fundida de carga elevada (I21) de la primera composición" con respecto a "índice en masa fundida de carga elevada (I21) del primer polímero basado en etileno" es mayor o igual que, 58, de forma adicional mayor o igual que 60, de forma adicional mayor o igual que 62.

En una realización, la proporción de "índice en masa fundida de carga elevada (I21) de la primera composición" con respecto a "índice en masa fundida de carga elevada (I21) del primer polímero basado en etileno" es de 40 a 120, de forma adicional de 50 a 100, de forma adicional de 60 a 90.

15 En una realización, el componente B está presente en una cantidad mayor o igual que 55 ppm ($\mu\text{g/g}$), de forma adicional mayor o igual que 60 ppm ($\mu\text{g/g}$), basado en el peso de la primera composición.

En una realización, el componente B está presente en una cantidad de 50 a 100 ppm ($\mu\text{g/g}$), de forma adicional de 55 a 95 ppm ($\mu\text{g/g}$), de forma adicional de 60 a 90 ppm ($\mu\text{g/g}$), basado en el peso de la primera composición.

20 En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene un índice en masa fundida de carga elevada (I21) menor o igual que 0,35 g/10 min., de forma adicional menor o igual que 0,30 g/10 min., de forma adicional menor o igual que 0,25/10 min., de forma adicional menor o igual que 0,22 g/10 min.

En una realización, el I21 del primer polímero basado en etileno es menor que I21 del segundo polímero basado en etileno.

En una realización, el Mw (el primer polímero basado en etileno) es mayor que Mw (segundo polímero basado en etileno). Mw se refiere al peso molecular medio expresado en peso, tal y como se determina por medio de GPC.

25 En una realización, el Mw (primer polímero basado en etileno) es al menos dos veces el valor de Mw (segundo polímero basado en etileno).

30 En una realización, la proporción en peso del primer polímero basado en etileno con respecto al segundo polímero basado en etileno es menor o igual que 1,5, de forma adicional menor o igual que 1,3, de forma adicional menor o igual que 1,2, de forma adicional menor o igual que 1,1, de forma adicional menor o igual que 1,1, y de forma adicional menor o igual que 0,9.

En una realización, la primera composición tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³, de forma adicional mayor que 0,945 g/cm³, de forma adicional mayor que 0,947 g/cm³ (1 cm³ = 1 cc).

En una realización, la primera composición tiene una densidad menor o igual que 0,960 g/cm³, de forma adicional menor o igual que 0,955 g/cm³, de forma adicional menor o igual que 0,955 g/cm³.

35 En una realización, la primera composición tiene una proporción en masa fundida (I21/I5) de 25 a 45, de forma adicional de 30 a 40.

En una realización, la primera composición tiene un índice en masa fundida de carga elevada (I21) de 8 a 25 g/10 min., de forma adicional de 10 a 20 g/10 min., de forma adicional de 12 a 20 g/10 min.

40 En una realización, la composición comprende igual o más de 80 por ciento en peso, de forma adicional igual o más de 85 por ciento en peso, de forma adicional igual o más de 88 por ciento en peso, de la primera composición, basado en el peso de la composición.

En una realización, la composición comprende igual o más de 90 por ciento en peso, de forma adicional igual o más de 95 por ciento en peso, de forma adicional igual o más de 98 por ciento en peso, de la primera composición, basado en el peso de la composición.

45 En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene una densidad igual o mayor que 0,915 g/cm³, de forma adicional igual o mayor que 0,920 g/cm³.

50 En una realización, el primer polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y de forma adicional un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en α -olefinas C3 a C20, de forma adicional α -olefinas C3 a C10. En otra realización adicional, la α -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propilen, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-noneno y 1-deceno, y está seleccionada de forma adicional entre el grupo que consiste

en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y de forma adicional la α -olefina es 1-buteno o 1-hexeno, y de forma adicional 1-hexeno.

El segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de etileno o un interpolímero basado en etileno. En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de etileno.

- 5 En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno. En una realización adicional, el segundo polímero basado en etileno es un copolímero basado en etileno. En una realización adicional, la α -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en α -olefinas C3 a C20, de forma adicional α -olefinas C3 a C10. En otra realización adicional, la α -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-noneno y 1-deceno, y está seleccionada de forma
10 adicional entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y de forma adicional la α -olefina es 1-buteno o 1-hexeno, y de forma adicional 1-hexeno.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de etileno.

- 15 En una realización, el primer polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno heterogéneamente ramificado, y además un copolímero. Los interpolímeros heterogéneamente ramificados, como se conoce en la técnica, se producen normalmente por medio de catalizadores de Ziegler-Natta, y contienen una distribución no homogénea de un comonómero entre las moléculas del interpolímero. En una realización adicional, el comonómero es una α -olefina, y además la α -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en α -olefinas C3 a C20, de forma adicional α -olefinas C3 a C10. En una realización adicional, la α -olefina está seleccionada entre el grupo que
20 consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-noneno y 1-deceno, y está seleccionada de forma adicional entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y además la α -olefina es de forma adicional 1-buteno o 1-hexeno, y de forma adicional 1-hexeno.

- 25 En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno heterogéneamente ramificado, y además un copolímero. En una realización adicional, el comonómero es una α -olefina, y además la α -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en α -olefinas C3 a C20, de forma adicional α -olefinas C3 a C10. En una realización adicional, la α -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-penteno, 1-noneno y 1-deceno y está seleccionada de forma adicional
entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y de forma adicional la α -olefina es 1-buteno o 1-hexeno, y de forma adicional 1-hexeno.

- 30 En una realización, el primer polímero basado en etileno está presente en una cantidad de un 38 a un 60 por ciento en peso, de forma adicional de un 40 a un 58 por ciento en peso, de forma adicional de un 42 a un 57, y de forma adicional de un 45 a un 55 por ciento en peso, basado en la suma en peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

- 35 En una realización, el primer polímero basado en etileno está presente en una cantidad de un 38 a un 56 por ciento en peso, de forma adicional de un 40 a un 56 por ciento en peso, y de forma adicional de un 42 a un 56 por ciento en peso, basado en la suma en peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

En una realización, el primer polímero basado en etileno está presente en una cantidad de un 38 a un 52 por ciento en peso, de forma adicional de un 40 a un 51 por ciento en peso, y de forma adicional de un 42 a un 51 por ciento en peso, basado en la suma en peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

- 40 En una realización, el segundo polímero basado en etileno está presente en una cantidad de un 40 a un 62 por ciento en peso, de forma adicional de un 42 a un 60 por ciento en peso, de forma adicional de un 43 a un 58 por ciento, y de forma adicional de un 45 a un 55 por ciento en peso, basado en la suma en peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

- 45 En una realización, el segundo polímero basado en etileno está presente en una cantidad de un 44 a un 62 por ciento en peso, de forma adicional de un 44 a un 60 por ciento en peso, y de forma adicional de un 44 a un 58 por ciento en peso, basado en la suma en peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

- 50 En una realización, el segundo polímero basado en etileno está presente en una cantidad de un 48 a un 62 por ciento en peso, de forma adicional de un 49 a un 60 por ciento en peso, y de forma adicional de un 49 a un 58 por ciento en peso, basado en la suma en peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

En una realización, la primera composición comprende igual o más de un 90 por ciento en peso, de forma adicional igual o más de un 95 por ciento en peso, y de forma adicional igual o más de un 98 por ciento en peso, del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno, basado en el peso de la primera composición.

En una realización, la composición comprende igual o más de un 90 por ciento en peso, igual o más de un 95 por ciento en peso, e igual o más de un 98 por ciento en peso, del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno, basado en el peso de la composición.

5 La invención proporciona una resina de reología modificada formada a partir de la composición según una realización cualquiera o dos o más realizaciones descritas en la presente memoria. Se forma una resina de reología modificada haciendo reaccionar el componente A con el componente B. Véase compendio de la invención.

En una realización, la resina de reología modificada tiene una viscosidad de (η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$) de 180.000 a 240.000 Pa*s, de forma adicional de 190.000 a 230.000 Pa*s.

10 En una realización, la resina de reología modificada tiene un tan de delta ($0,02 \text{ s}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$) de 1,40 a 1,90, de forma adicional de 1,50 a 1,80.

En una realización, la resina de reología modificada tiene una proporción de viscosidad (η^* a $0,2 \text{ s}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$) a (η^* a 100 s^{-1} , $190 \text{ }^\circ\text{C}$) de 60 a 90, de forma adicional de 65 a 85.

La invención también proporciona una segunda composición que comprende la resina de reología modificada de una realización cualquiera o dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

15 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de una realización cualquiera o dos o más realizaciones descritas en la presente memoria. En una realización, el artículo está seleccionado entre los siguientes: una tubería, un recipiente moldeado, una lámina, una geomembrana, un revestimiento, un empalme para tuberías, o un empalme de moldeo por inyección. En una realización adicional, el artículo es una tubería.

20 Un artículo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

La segunda composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

25 La resina de reología modificada puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

La primera composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

30 El primer polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

El segundo polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Composición

35 En una realización, la composición comprende igual o más de 90 por ciento en peso, de forma adicional igual o más de 95 por ciento en peso, y de forma adicional igual o más de 98 por ciento en peso de la suma en peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno, basado en el peso de la composición.

40 En una realización, la composición comprende menos de 5 por ciento en peso, de forma adicional menos de 2,5 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, de otro polímero, diferente del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

En una realización, la composición tiene una viscosidad (η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$) mayor de 140.000 Pa*s, de forma adicional mayor de 160.000 Pa*s, de forma adicional mayor de 180.000 Pa*s, y de forma adicional mayor de 190.000 Pa*s.

45 En una realización, la composición tiene un tan delta (a $0,02 \text{ s}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$) menor de 1,90, de forma adicional menor de 1,80, y de forma adicional menor de 1,70.

En una realización, la composición tiene un tan delta (a $0,02 \text{ s}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$) igual o mayor que 1,40, y de forma adicional igual o mayor que 1,45, de forma adicional igual o mayor que 1,50.

La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Primera Composición

En una realización, la primera composición comprende igual o más de 90 por ciento en peso, de forma adicional igual o más de 95 por ciento en peso, y de forma más adicional igual o más de 98 por ciento en peso, de la suma en peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

- 5 En una realización, la primera composición comprende menos de 5 por ciento en peso, de forma adicional menos de 2,5 por ciento en peso, basado en el peso de la primera composición, de otro polímero, diferente del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

Primer Polímero Basado en Etileno

- 10 En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene una densidad igual o menor que $0,940 \text{ g/cm}^3$, de forma adicional igual o menor que $0,935 \text{ g/cm}^3$, de forma adicional igual o menor que $0,930 \text{ g/cm}^3$, y de forma adicional igual o menor que $0,925 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el primer polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno, y de forma adicional un copolímero basado en etileno.

- 15 En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene una densidad igual o mayor que $0,910 \text{ g/cm}^3$, de forma adicional igual o mayor que $0,915 \text{ g/cm}^3$, de forma adicional igual o mayor que $0,918 \text{ g/cm}^3$, y de forma adicional igual o mayor que $0,920 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el primer polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno, y de forma adicional un copolímero basado en etileno.

- 20 En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene un índice en masa fundida de carga máxima (I21) igual o menor que $1,00 \text{ g/10 min}$, de forma adicional, igual o menor que $0,50 \text{ g/10 min}$, de forma adicional, igual o menor que $0,40 \text{ g/10 min}$, y de forma adicional, igual o menor que $0,30 \text{ g/10 min}$. En una realización adicional, el primer polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y de forma adicional un copolímero basado en etileno.

- 25 En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene un índice en masa fundida de carga elevada (I21) igual o mayor que $0,05 \text{ g/10 min}$, de forma adicional, igual o mayor que $0,10 \text{ g/10 min}$, de forma adicional, igual o mayor que $0,15 \text{ g/10 min}$. En una realización adicional, el primer polímero de etileno es un interpolímero basado en etileno, y de forma adicional un copolímero basado en etileno.

En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene un peso molecular más elevado que el segundo polímero basado en etileno, tal y como viene determinado por las condiciones de polimerización de cada componente, índice en masa fundida, métodos GPC (pesos moleculares) y/u otros métodos conocidos en la técnica.

- 30 En una realización, el primer polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y de forma adicional un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización preferida, la α -olefina es una α -olefina C3-C20, de forma adicional una α -olefina C3-C10, de forma adicional una α -olefina C4-C10 y de forma adicional una α -olefina C6-C8. Las α -olefinas preferidas incluyen 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y de forma adicional 1-hexeno.

En una realización, el primer interpolímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/1-hexeno y de forma adicional un copolímero de etileno/1-hexeno.

- 35 El primer polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Segundo Polímero Basado en Etileno

- 40 El segundo polímero basado en etileno difiere del primer polímero basado en etileno en una o más propiedades, tales como densidad, índice en masa fundida (por ejemplo, I2 y/o I21), peso molecular (por ejemplo, Mn y/o Mw) y/o distribución de peso molecular (MWD).

- 45 En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene una densidad igual o mayor que $0,955 \text{ g/cm}^3$, de forma adicional, igual o mayor que $0,960 \text{ g/cm}^3$, y de forma adicional, igual o mayor que $0,965 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el segundo polímero de etileno es un interpolímero basado en etileno, y de forma adicional un copolímero basado en etileno. En otra realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de etileno.

- 50 En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene una densidad igual o menor que $0,975 \text{ g/cm}^3$, de forma adicional, igual o menor que $0,972 \text{ g/cm}^3$, de forma adicional, igual o menor que $0,970 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el segundo polímero de etileno es un interpolímero basado en etileno, y de forma adicional un copolímero basado en etileno. En otra realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de etileno.

En una realización particular, el segundo polímero basado en etileno tiene una densidad de $0,955$ a $0,975 \text{ g/cm}^3$, de forma adicional de $0,960$ a $0,972 \text{ g/cm}^3$, de forma adicional de $0,965$ a $0,970 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el

segundo polímero de etileno es un interpolímero basado en etileno, y de forma adicional un copolímero basado en etileno. En otra realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de etileno.

5 En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y de forma adicional un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina es una α -olefina C3-C20, de forma adicional una α -olefina C3-C10, de forma adicional una α -olefina C4-C8, y de forma adicional α -olefina C6-C8. Las α -olefinas especialmente preferidas incluyen 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y de forma adicional 1-hexeno.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un copolímero de etileno/1-hexeno.

En otra realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de etileno.

10 El segundo polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Compuestos de Azida

15 Un compuesto de azida contiene al menos un resto N_3 , y preferentemente al menos dos, restos N_3 . Los compuestos de azida incluyen azidas de sulfonilo polifuncionales, como se divulga en la patente de EE.UU. 6.521.306. Las azidas de sulfonilo polifuncionales preferidas tienen al menos dos grupos de azida de sulfonilo ($-SO_2N_3$). En una realización, la azida de sulfonilo polifuncional tiene una estructura de X-R-X, en la que cada X es SO_2N_3 y R representa un hidrocarbilo no sustituido o inertemente sustituido, éter de hidrocarbilo o grupo que contiene silicio, que preferentemente tiene átomos de carbono, oxígeno o silicio suficiente, preferentemente carbono, para separar los grupos de azida de sulfonilo de forma suficiente, para permitir una reacción fácil entre la poliolefina y la azida de sulfonilo polifuncional.

20 Los materiales de azida de sulfonilo polifuncionales incluyen compuestos tales como bis(sulfonil azida) de 1,5-pentano; bis (sulfonil azida) de 1,8-octano; bis (sulfonil azida) de 1,10-decano; bis(sulfonil azida) de 1,10-octadecano; tris(sulfonil azida) de 1-octil-2,4,6-benceno; bis(sulfonil azida) de éter 4,4'-difenílico; 1,6-bis(4'-sulfonazidofenil)hexano; 2,7-naftalen bis(sulfonil azida); y azidas de sulfonilo mixtas de hidrocarburos alifáticos clorados que contienen una media de 1 a 8 átomos de cloro y de 2 a 5 grupos de azida de sulfonilo por molécula; y mezclas de los mismos. Los materiales de azida de sulfonilo polifuncional preferidos incluyen oxi-bis-(4-sulfonilazidobenceno); 2,7-naftalen bis(sulfonil azido); 4,4'-bis(sulfonil azido)bifenilo; 4,4'-difeníl éter bis(sulfonil azida) (también conocido como difenilóxido-4,4'-disulfonilazida; y bis (4-sulfonil azidofenil)metano; y mezclas de los mismos. La más preferida es difenilóxido-4,4'-disulfonilazida (designada como DPO-BSA en la presente memoria).

30 Las azidas de sulfonilo se preparan de forma conveniente mediante la reacción de azida de sodio con el correspondiente cloruro de sulfonilo, aunque se ha usado la oxidación de hidrazinas de sulfonilo con diversos reactivos (ácido nitroso, tetróxido de dinitrógeno, tetrafluoroborato de nitrosonio). Las azidas de sulfonilo polifuncionales también se describen en la patente de EE.UU. 6.776.924.

35 Para la modificación de reología, la azida de sulfonilo polifuncional se mezcla con el polímero, y se calienta hasta al menos la temperatura de descomposición de la azida de sulfonilo polifuncional. Por temperatura de descomposición de la azida de sulfonilo polifuncional, se entiende que la temperatura a la cual la azida de sulfonilo polifuncional se convierte en sulfonil nitreno, eliminando nitrógeno y calor en el proceso, tal y como se determina por medio de DSC. En una realización, la sulfonil azida polifuncional comienza a reaccionar a una tasa cinéticamente significativa (conveniente para su uso en la práctica de la invención) a temperaturas de aproximadamente 130 °C y se hace reaccionar de forma casi completa a aproximadamente 160 °C en un DSC (barrido a 10 °C/min.). El comienzo de la descomposición se encontró a aproximadamente 100 °C por medio de Calorimetría de Tasa Acelerada (ARC) con un barrido 2 °C/h. El alcance de la reacción es una función del tiempo y la temperatura. Las temperaturas para su uso en la práctica de la invención también vienen determinadas por las temperaturas de reblandecimiento o fusión de los materiales de partida poliméricos. Por estos motivos, la temperatura es ventajosamente mayor que 90 °C, preferentemente mayor que 120 °C, más preferentemente mayor que 150 °C, del modo más preferido mayor que 180 °C. Los tiempos de reacción preferidos a las temperaturas de descomposición deseadas, son tiempos suficientes para dar lugar a una reacción del compuesto de azida con el(los) polímero(s), sin degradación térmica no deseada de la matriz polimérica.

50 La mezcla del polímero y el compuesto de azida se logra por cualquier medio conocido en la técnica. La distribución deseada es diferente en muchos casos, dependiendo de qué propiedades reológicas se pretendan modificar. Resulta deseable disponer de una distribución lo más homogénea posible, preferentemente que logre una solubilidad de la azida en la masa fundida del polímero.

La expresión "procesado en masa fundida" se usa para hacer referencia a cualquier proceso en el que el polímero se reblandece o se funde, tal como extrusión, formación de pellas, soplado de película y moldeado, termoconformación, formación de compuestos en forma fundida polimérica, y otros procesos en masa fundida.

55 El polímero y el compuesto de azida se combinan de forma apropiada de cualquier manera que tenga como resultado su reacción deseada, preferentemente por medio de mezcla del compuesto de azida con el(los)

polímero(s) en condiciones que permitan una mezcla suficiente antes de la reacción, con el fin de evitar cantidades no uniformes de reacción localizada, a continuación sometiendo la mezcla resultante a calor de forma suficiente para la reacción.

5 Se puede usar cualquier equipo de forma apropiada; preferentemente un equipo que proporcione la mezcla suficiente y el control de temperatura en el mismo equipo. Preferentemente, se usa un sistema de procesamiento polimérico continuo, tal como un extrusor, o un sistema de procesamiento polimérico semi-continuo, tal como un mezclador de BANBURY. Para los fines de la presente invención, el término extrusor se usa, en su significado más amplio, para incluir dispositivos tales como un dispositivo que somete las pellas a extrusión, así como también dispositivos en los cuales se somete el material polimérico a extrusión en forma de láminas u otras formas deseadas y/o perfiles.

10 Los extrusores y los procesos para la extrusión se describen en las patentes de EE.UU. 4.814.135; 4.857.600; 5.076.988; y 5.153.382. Los ejemplos de diversos extrusores, que se pueden usar en la formación de pellas son tipos de husillo individual y de husillo múltiple. De manera apropiada, cuando existe una etapa de extrusión en masa fundida entre la producción del polímero y su uso, al menos tiene lugar una etapa del proceso de la invención en la etapa de extrusión en masa fundida. Aunque se encuentra dentro del alcance de la invención que la reacción tenga lugar en un disolvente u otro medio, es preferible que la reacción sea en fase voluminosa, con el fin de evitar las etapas posteriores de retirada de disolvente u otro medio. Con esta finalidad, un polímero por encima de la temperatura de fusión cristalina resulta ventajoso para la mezcla uniforme, y para alcanzar una temperatura de reacción (la temperatura de descomposición del compuesto de azida).

20 En una realización preferida, los polímeros modificados con azida están sustancialmente libres de gel. Con el fin de detectar la presencia de, y cuando resulte deseable cuantificar, geles insolubles en una composición polimérica, la composición se sumerge en un disolvente apropiado, tal como xileno a reflujo, durante 12 horas, como se describe en ASTM D 2765-90, Método B. Después, se aísla cualquier parte insoluble de la composición, se seca y se pesa, haciendo las correcciones apropiadas en base al conocimiento de la composición. Por ejemplo, el peso de los "componentes solubles en disolvente no poliméricos" se resta del peso inicial; y el peso de los "componentes insolubles en disolvente no poliméricos" se resta del peso tanto inicial como final. El polímero insoluble recuperado se presenta como contenido de "gel en porcentaje" (basado en el peso de la composición). Para los fines de la presente invención, "sustancialmente libre de gel" significa un contenido de gel en porcentaje que es menor de 10 por ciento, preferentemente menor de 8 por ciento, más preferentemente menor de 5 por ciento, incluso más preferentemente menor de 3 por ciento, todavía más preferentemente menor de 2 por ciento, incluso más preferentemente menor de 0,5 por ciento, y del modo más preferido por debajo de los límites detectables, cuando se usa xileno como disolvente.

30 Preferentemente, las composiciones de la invención no contienen peróxidos y/u otros tipos de agentes de acoplamiento. Los ejemplos de otros tipos de agentes de acoplamiento incluyen fenoles; productos de reacción de aldehídoamina; ureas sustituidas; guanidinas sustituidas; xantanos sustituidos; ditiocarbamatos sustituidos; compuestos que contienen azufre, tales como tiazoles, imidazoles, sulfenamidas, tiuramidisulfuros, azufre elemental, paraquinondioxima, dibenzoparaquinondioxima; o combinaciones de los mismos.

Aditivos

40 Las composiciones de la invención pueden contener uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero sin limitarse a, coadyuvantes de procesamiento, neutralizadores de ácido, estabilizadores UV, agentes de descomposición de hidroperóxidos, neutralizadores de radicales alquilo, estabilizadores de amina impedidas estéricamente, estabilizadores multifuncionales, fosfitos, antioxidantes, estabilizadores de proceso, des-activadores de metal, aditivos para mejorar la resistencia oxidativa o frente a cloro, pigmentos o colorantes, agentes de nucleación, estearatos de ácido graso, fluoroelastómeros y combinaciones de los mismos.

Artículos fabricados

45 Las composiciones de la presente invención se pueden usar para fabricar un artículo conformado, o uno o más componentes de un artículo conformado. Dichos artículos pueden ser artículos de capa individual o de capas múltiples, que normalmente se obtienen por medio de técnicas de conversión conocidas y apropiadas. Las composiciones de acuerdo con la presente invención son particularmente apropiadas para la fabricación de una tubería.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son reales en la fecha de presentación de esta descripción.

55 El término "composición", tal y como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como también los productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término "polímero", como se emplea en esta memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por la polimerización de monómeros, del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero engloba de este modo el término homopolímero y el término interpolímero como se define a continuación. Las cantidades de traza de las impurezas, tales como los residuos de catalizador, se pueden incorporar al polímero.

- 5 El término "interpolímero", como se emplea en esta memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero engloba de este modo copolímeros y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

10 El término "polímero a base de olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basado en el peso del polímero) y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

El término "polímero a base de etileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso total del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

15 La expresión "interpolímero basado en etileno", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero) y al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero) y al menos una α -olefina.

20 El término (copolímero de etileno/ α -olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero) y una α -olefina, como los dos únicos tipos de monómeros.

25 La expresión "homopolímero de etileno", y expresiones similares, tal y como se usan en la presente memoria, se refieren a un polímero polimerizado en un reactor en presencia de etileno, y en el que no se alimenta comonómero nuevo en el reactor. El comonómero nuevo, como se conoce en la técnica, se refiere a una fuente de alimentación de comonómero ubicada en el exterior del reactor o ubicada fuera de uno o más reactores operados en serie o en paralelo, alimentándose el comonómero en el reactor a partir de esta fuente de alimentación exterior. Normalmente, pueden estar presentes niveles muy bajos de comonómero, normalmente transportados desde un reactor anterior, en el reactor en el que se polimeriza el homopolímero. La proporción molar normal de "comonómero con respecto a etileno" es menor que 0,01 (tal y como se determina por medio del nivel mínimo de comonómero detectado por un instrumento de cromatografía de gases en línea) en el reactor en cuestión.

35 El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica", tal y como se usan en la presente memoria, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no miscible. Dicha mezcla puede estar sometida o no a separación de fases. Dicha mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, tal y como viene determinado a partir de microscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos-x y otros métodos conocidos en la técnica.

40 No se pretende que los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados excluyan la presencia de cualquier componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si se divulga específicamente como si no se hace. Con el fin de despejar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas a través del uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se afirme lo contrario. Por el contrario, la expresión "consistir esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención siguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando los que no se sean esenciales para la trascendencia u operabilidad.

Métodos de Prueba

45 Densidad

Se midió la densidad de resina por medio del método de desplazamiento de Arquímedes, ASTM D792, Método B, en isopropanol. Se midieron las muestras de ensayo a partir de una hora de moldeo, tras el acondicionamiento en el baño de isopropanol, a 23 °C, durante ocho minutos, para lograr el equilibrio térmico antes de la medición. Se moldearon las muestras de ensayo por compresión de acuerdo con ASTM D4703, Anexo A-1, por el Procedimiento C.

Caudal en Masa Fundida mediante Plastómero de Extrusión

Se llevaron a cabo las mediciones del caudal en masa fundida de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190 °C, 2,16 kg, Condición 190 °C/5 kg y Condición 190 °C/21,6 kg, que se conocen como I2, I5 y I21 (índice en masa fundida de carga elevada), respectivamente (polímeros basados en etileno). El caudal en masa fundida es inversamente

proporcional al peso molecular del polímero. De esta forma, cuanto más elevado sea el peso molecular, más bajo es el caudal en masa fundida, aunque la relación no sea lineal.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

5 La temperatura de fusión máxima (Tm), el calor de fusión (ΔHm), la temperatura de cristalización máxima (Tc) y el calor de cristalización (ΔHc), se generaron mediante un DSC de TA Instruments Modelo Q1000, equipado con un accesorio de enfriamiento RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un dispositivo automático para la toma de muestras. Se usó durante todo el tiempo flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Se comprimió la muestra para dar lugar a una película fina, usando una prensa a 175 °C y 1500 psi (10,3 MPa) de presión máxima durante aproximadamente 15 segundos, después se enfrió al aire hasta temperatura ambiente a presión atmosférica. Se cortó un disco de "6 mm de diámetro" (aproximadamente 3 a 10 mg) a partir de la película usando una perforadora de orificios de papel, se pesó hasta lo más próximo a 0,001 mg, se colocó en una cazoleta de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y después se tapó con rosca.

15 Se investigó el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperaturas. Se calentó rápidamente la muestra hasta 180 °C, y se mantuvo de forma isotérmica durante tres minutos, con el fin de retirar cualquier historia térmica anterior. A continuación se enfrió la muestra hasta -40 °C a una tasa de enfriamiento de 10 °C/min, y se mantuvo a -40 °C durante tres minutos. Después se calentó la muestra hasta 150 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Se registraron las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. Se determinaron Tc y ΔHc a partir de la curva de enfriamiento, y se determinaron Tm y ΔHm a partir de la curva de segundo calentamiento.

20 **Peso Molecular (MW) y Distribución de Peso Molecular (MWD) por medio de Datos Convencionales de GPC a partir de GPC de Detector Triple**

Se usó un sistema de Cromatografía de Permeabilidad de Gel con Detector Triple de alta temperatura (3D-GPC), que consistía en un cromatógrafo de alta temperatura Waters (Milford, MA) 150C, equipado con un detector de infrarrojos (IR4 de Polymer Char, Valencia, España). Se midió la concentración con el detector de infra-rojos.

25 Se llevó a cabo la recogida de datos usando un software Viscotek TriSEC Versión 3 y un Gestor de Datos Viscotek de 4-canales DM4000. El disolvente portador fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB). El sistema se equipó con un dispositivo de eliminación de gas de disolvente en línea de Polymer Laboratories. El compartimiento de carrusel se operó a 150 °C y el compartimiento de la columna se operó a 150 °C. Las columnas fueron cuatro columnas de 20 micras, Polymer Laboratories Mixed-A de 30 cm. Se prepararon las muestras a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 ml de TCB". El disolvente cromatográfico (TCB) y el disolvente de preparación de muestra contenían "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)" y ambas fuentes de disolvente se purgaron con nitrógeno. Se agitaron suavemente las muestras de polietileno a 160 °C durante 4 horas. El volumen de inyección fue de 200 µl, y el caudal fue de 1,0 ml/minuto.

35 Se llevó a cabo la calibración del ajuste de la columna de GPC con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular. Los pesos moleculares de los patrones variaron de 580 a 8.400.000 g/mol, y se dispusieron en 6 mezclas de "cóctel", con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convirtieron en peso moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

40
$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B \quad (1)$$

En este caso B tiene un valor de 1,0, y el valor A determinado experimentalmente es de aproximadamente 0,38.

45 Se usó un polinomio de primer orden para ajustar los puntos de calibración de polietileno-equivalente respectivo obtenidos a partir de la ecuación (1) con sus volúmenes de elución observados. Se obtuvo el ajuste polinómico real para relacionar el logaritmo de los pesos moleculares equivalentes de polietileno con los volúmenes de elución observados (y las concentraciones asociadas) para cada patrón de poliestireno. Se calcularon el número, peso y pesos moleculares con ponderación-z de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum w_i}{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right)} \quad (2), \quad \overline{Mw} = \frac{\sum (w_i * M_i)}{\sum w_i} \quad (3),$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum (w_i * M_i^2)}{\sum (w_i * M_i)} \quad (4),$$

en la que, W_i es la fracción en peso del componente i -ésimo y M_i es el peso molecular del componente i -ésimo. Se expresó MWD como la proporción del peso molecular medio expresado en peso (M_w) con respecto al peso molecular medio expresado en número (M_n).

- 5 De determinó el valor de A ajustando el valor de A en la ecuación (1) hasta M_w , el peso molecular medio expresado en peso calculado usando la ecuación (3) y el correspondiente volumen de retención del polinomio, de acuerdo con el valor determinado independientemente de M_w obtenido de acuerdo con la referencia de homopolímero lineal con peso molecular medio expresado en peso conocido de 115.000 g/mol.

DMS Reología

- 10 Se moldeó por compresión cada muestra para dar lugar a un disco para medición de reología. Se prepararon los discos por medio de compresión de las muestras para dar lugar a placas de "3,0 mm de espesor", y posteriormente se cortaron en discos de "25 mm de diámetro". El procedimiento de moldeo por compresión fue como se muestra a continuación: 350 °F (177 °C) durante cinco minutos, a 1500 psi (10,3 MPa), bajo protección de purga de N₂, posteriormente se transfirió el ramal al interior de un horno a temperatura ambiente, con purga de N₂, hasta que se solidificó la muestra, y posteriormente se retiró la placa del ramal.
- 15 Se midió la reología de la resina en un Reómetro modelo ARES-LS de TA Instruments. El ARES es un reómetro de deformación controlada Un accionador rotatorio (servomotor) aplica una deformación por cizalladura en forma de deformación a una muestra. En respuesta, la muestra genera un par, que se mide por medio de un transductor. Se usan la deformación y el par para calcular las propiedades mecánicas dinámicas, tales como el módulo y la viscosidad. Se midieron las propiedades viscoelásticas de la muestra, en masa fundida, usando una configuración de placa paralela de "25 mm de diámetro", a 190 °C, y como función de la frecuencia variable (intervalo de 0,01 s⁻¹ a 500 s⁻¹). Se aplicó una deformación constante y pequeña (5 %) para garantizar que la medición fuera en la región viscoelástica lineal. Se determinaron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), tan delta (G''/G') y la viscosidad compleja (η^*) de la resina usando un software Rheometrics Orchestrator (v. 6.5.8.)
- 20

Medición de la Deformación Permanente por Fatiga

- 25 Se prepararon las muestras de ensayo para mediciones de viscosidad bajo deformación permanente por fatiga en masa fundida durante 24 horas por medio de moldeo por compresión en una prensa Tetrahedron programable. Se relleno un ramal rectangular con el material de ensayo, y se colocó en la prensa durante cinco minutos a 177 °C y 10⁷ Pa. A continuación se retiró el ramal, y se colocó en la contra-parte superior para enfriamiento hasta temperatura ambiente. Se cortaron con troquel muestras con forma de disco de "25 mm de diámetro y 1,8 mm de espesor" a partir de la placa moldeada-sometida a compresión usando una prensa de perforación y un troquel de accionamiento manual.
- 30

- Medición de deformación permanente por fatiga: se llevaron a cabo mediciones de viscosidad bajo deformación permanente por fatiga bajo tensión controlada en un Reómetro AR-G2 de TA Instruments, usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a la temperatura de ensayo de 190 °C. Se colocó una muestra de disco moldeado por compresión entre las placas, y se permitió que alcanzara el equilibrio durante cinco minutos. Se ajustó la posición de la placa superior para establecer una distancia de separación de 1,500 mm. Se reguló el material de exceso, y se ajustó la distancia de separación de ensayo en 1,5 mm. El método tuvo una estructura de retardo de cinco minutos adicionales, para permitir el equilibrio de temperatura. Posteriormente, se aplicó una tensión de cizalladura constante de 20 Pa y se llevó a cabo el ensayo durante 24 horas. Se llevaron a cabo las mediciones bajo atmósfera de nitrógeno, a un caudal de 5 l/min.
- 35
- 40

- Se determinó la viscosidad bajo deformación permanente por fatiga a partir de la proporción de la tensión aplicada (20 Pa) con respecto a la tasa de cizalladura estacionaria. Se obtuvo la tasa de cizalladura estacionaria a partir de la deformación (γ), tomando los datos de regresión lineal recogidos durante el último 10 % del tiempo de ensayo. Se usó la pendiente del diagrama de log-log de deformación frente a tiempo, como criterio para verificar que se alcanzó el estado estacionario durante el ensayo de deformación permanente por fatiga. La magnitud de la pendiente de los datos recogidos durante el último 10 % del tiempo de ensayo debería ser igual o mayor que 0,97; el valor objetivo es 1.
- 45

- Se llevó a cabo un ensayo de cizalladura oscilatoria de amplitud pequeña antes y después del "ensayo de deformación permanente por fatiga de 24 horas", sobre la misma muestra de ensayo, de 0,1 a 100 rad/s, a una deformación de 10 %. Se compararon los valores de viscosidad compleja de los dos ensayos como criterio para verificar la estabilidad térmica de la muestra, y además la validez de la viscosidad calculada bajo deformación permanente por fatiga. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor de 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de deformación permanente por fatiga, y se descarta la viscosidad bajo deformación permanente por fatiga.
- 50

Resistencia en Masa Fundida

55

Se llevaron a cabo experimentos de resistencia en masa fundida Rheotens (Goettfert Inc., Rock Hill, SC, EE.UU.) a 190 °C. Se produjo la masa fundida por medio de un reómetro capilar Goettfert Rheotester 2000 con un troquel

plano 30/2, a una tasa de cizalladura de $38,2 \text{ s}^{-1}$. Se llenó el barril del reómetro (diámetro: 12 mm) Se permitió un retardo de 10 minutos para la fusión adecuada. Se varió la velocidad de captación de las ruedas Rheotens, con una aceleración constante de $2,4 \text{ mm/s}^2$. Se controló la tensión del cordón extraído con el tiempo, hasta que el cordón se rompió. Se presentaron la fuerza en estado estacionario y la velocidad hasta rotura.

5 **Ensayo en Probeta Entallada de Pennsylvania (PENT)**

Se llevó a cabo el Ensayo en Probeta Entallada de Pennsylvania (PENT) siguiendo el procedimiento descrito en ASTM F-1473, *Método de Ensayo Estándar para el Ensayo de Resistencia a la Tracción en Probeta Entallada para Medir la Resistencia a la Proliferación Lenta de Fisuras en Tuberías de Polietileno y Resinas*. El ensayo se llevó a cabo en un entorno al aire con temperatura controlada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, y usando una tensión de $2,4 \text{ MPa}$ sobre placas moldeadas por compresión a las que se hicieron muescas sobre los tres lados.

Se prepararon placas moldeadas por compresión usando ASTM D 4703, y se incluyen las etapas adicionales como se requiere en F-1473. Se enfriaron las placas moldeadas por compresión como se detallada el procedimiento ASTM F-1473.

15 Se realizaron muescas sobre las muestras de ensayo en la parte superior y en los dos lados a una velocidad menor de $0,25 \text{ mm/min}$, y "perpendiculares al eje de tracción de la muestra de ensayo" como se requiere en F-1473. La profundidad de la muesca fue de aproximadamente 35% del espesor de la muestra. La cuchilla usada para preparar la muesca fue de $0,2 \text{ mm}$ de espesor.

Extrusión de Tubería SDR 11 de una pulgada

20 Se produjeron muestras de ensayo SDR11 "de tubería de 1 pulgada" en un extrusor de cuatro zonas de barril, American Maplan, equipado con una sección de alimentación ranurada y enfriada con agua. El motor se fabricó por parte de Lincoln Motors, Modelo N.º CCS4P125T64YBT1, y tuvo una potencia efectiva de 125 caballos (hp). Se prepararon muestras de ensayo SDR11 de 1" (2,54 cm) usando un conjunto de herramientas SDR 11 de 1" (2,54 cm). El extrusor consistió en un husillo L/D 24:1 de 2 1/2 pulgadas de diámetro, caja de vacío, tanque de enfriamiento, extractor de tubería, cortadora y enrolladora. Se sometió la tubería a extrusión de acuerdo con la especificación ASTM D 3035 "Standard Specification for Polyethylene (PE) Plastic Pipe (DR-PR) Based on Controlled Outside Diameter," Tabla 2 (diámetro exterior) y Tabla 3 (espesor de pared). Se midieron las dimensiones de las muestras de ensayo de la tubería por medio de ASTM D-2122.

Ensayo de Rendimiento-Extrusión de Tubería de Diámetro de Dos Pulgadas

30 Se sometió a ensayo el rendimiento de cada resina por medio de extrusión de una tubería de "2 pulgadas de diámetro" en un extrusor de cuatro zonas de barril, American Maplan, equipado con sección de alimentación ranurada enfriada con agua. El motor se fabricó por parte de Lincoln Motors, Modelo N.º CCS4P125T64YBT1, y tuvo una potencia efectiva de 125 caballos. Se prepararon muestras de 2" usando una herramienta que consistía en un troquel de 2" (5,08 cm) y una punta SDR11 de 2" (5,08 cm). Se sometió la tubería a extrusión usando un perfil plano de $400 \text{ }^\circ\text{F}$ ($204,4 \text{ }^\circ\text{C}$) a través de las temperaturas de barril, usando un husillo de barrera. A partir de los parámetros de procesamiento, es posible calcular el trabajo realizado por el motor sobre el polímero por medio de disipación de energía a través del husillo. La energía disipada hasta el polímero se conoce como energía específica. Se registró el rendimiento a 90 y 135 rpm, respectivamente. La relación se describe en las ecuaciones 1 y 2:

$$P = P_{\max} \left(\frac{A}{A_{\max}} \right) \left(\frac{RPM}{RPM_{\max}} \right) \quad (1),$$

40
$$E = \frac{(5915 \cdot J \cdot lb) P}{(hp \cdot g \cdot h) Q} \quad (2),$$

en la que, P (hp) es la energía que se disipa.

P_{\max} es la potencia del motor que figura en la placa,

A es la corriente del motor observada durante la extrusión,

45 A_{\max} es la corriente del motor que figura en la placa al valor de carga completa,

RPM es la velocidad del husillo durante la extrusión,

RPM_{\max} es la velocidad máxima de husillo a la que el extrusor es capaz de operar (sin un motor debilitado por el campo),

E, (J/g) es la energía específica calculada, y

Q (libras/h) es el índice de masa.

Ensayo de Presión Constante

5 Se determinó el "tiempo hasta el fallo" mediante presión interna constante de un muestra de "tubería negra SDR 11 de una pulgada" por medio de ASTM D-1598, en un Sistema IPT Airless. Este sistema consistió en tanques de agua, a 23 °C, 60 °C, 80 °C y 90 °C, que contenían muestras de ensayo de tuberías, una bomba para hacer circular el agua, y un sistema separado, que mantiene una presión de agua constante en un punto de referencia del interior de cada muestra de ensayo de tubería en cada estación. Los micro controladores ajustan de manera automática las presiones individuales en cada estación. El diseño del sistema registra automáticamente el tiempo de comienzo del ensayo, y después el tiempo final cuando se rompe la tubería.

Análisis de Regresión de Resistencia Hidrostática

15 Se sometieron los datos de "tiempo hasta el fallo" para cada conjunto de tuberías a análisis de regresión por medio de ASTM D-2837 (*Obtención de la Base de Diseño Hidrostático para Materiales de Tubería Termoplástica o Base de Diseño de Presión para Productos de Tubería Termoplásticos*). Este procedimiento ASTM detalla el método de regresión usado para determinar la Base de Diseño Hidrostática (HDB) de una tubería. El método de ensayo se basa en "datos de ruptura por tensión frente a tiempo" y se usa para determinar la resistencia hidrostática a largo plazo de la resina (LTHS, medida por medio de ASTM D 2837, a la interceptación requerida de 100.000 horas (11,4 años). Esta interceptación LTHS se identifica usando una regresión lineal basada en "un diagrama de log-tensión frente a log-tiempo".

20 El término "tensión" se refiere a la tensión circunferencial, que se calcula usando la presión interna de la tubería, el espesor de pared y el diámetro exterior de la tubería. La siguiente ecuación describe la relación entre estos parámetros,

$$S = P (D - t) / (2*t),$$

en la que:

25 S = tensión circunferencial,

P = presión interna dentro de la tubería,

D = diámetro exterior medio, y

t = espesor de pared mínimo.

Parte experimental

30 Los siguientes ejemplos son para ilustrar la invención y no para limitarla. Las proporciones, partes y porcentajes están en peso, a menos que se afirme lo contrario.

Preparación del Catalizador

Preparación del Precursor de Catalizador

35 Se preparó un precursor de catalizador de tricloruro de titanio en un recipiente revestido de vidrio de aproximadamente 7.500 litros, equipado con un control de presión y temperatura, y un agitador de turbina. Se mantuvo una atmósfera de nitrógeno (< 5 ppm de H₂O) en todo momento. Se añadió tetrahidrofurano (10.500 libras, 4.800 kg, < 400 ppm de H₂O) al recipiente. Se recuperó el tetrahidrofurano (THF) a partir de un dispositivo de secado de ciclo cerrado que contenía aproximadamente 0,1 por ciento de Mg y 0,3 por ciento de Ti. Se añadió una "disolución de THF de 11 por ciento" de trietilaluminio al agua residual de neutralización. Se calentaron los contenidos del reactor a 40 °C, y se añadieron 13,7 libras (6 kg) de metal de magnesio granular (tamaño de partícula 0,1-4 mm), seguido de 214,5 libras (97,3 kg) de tetracloruro de titanio, añadido durante un período de media hora.

40 La mezcla se agitó de forma continua. La exoterma, que resultó de la adición de tetracloruro de titanio, provocó que la temperatura de la mezcla aumentara hasta aproximadamente 44 °C. A continuación, se elevó la temperatura hasta 70 °C, y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente cuatro horas, y después se enfrió hasta 50 °C. Al final de este periodo, se añadieron 522 libras (238 kg) de dicloruro de magnesio, y se inició el calentamiento para elevar la temperatura hasta 70 °C. Se mantuvo la mezcla a esta temperatura durante otras cinco horas, después se enfrió a 35 °C y se filtró a través de un filtro de malla 100 (150 µm) para retirar los sólidos.

50 Se añadió sílice pirógena (CAB-O-SIL™ TS-610, fabricada por Cabot Corporation) (811 libras, 368 kg) a la disolución de precursor anterior durante un período de una hora. Se agitó la mezcla por medio de un agitador de turbina durante este tiempo, y durante cuatro horas posteriormente, para dispersar de manera uniforme la sílice. Se

5 mantuvo la temperatura de la mezcla en 40 °C durante todo este período, y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno seca en todo momento. Se secó por pulverización la suspensión resultante usando un dispositivo de secado de pulverización de ciclo cerrado de 8 pies (2,44 m) de diámetro, equipado con un atomizador rotatorio. El atomizador rotatorio se ajustó para proporcionar partículas de catalizador con un D50 del orden de 20-30 µm. Se mantuvo la sección de la torre de lavado del dispositivo de secado de pulverización en aproximadamente +5 a -5 °C.

10 Se introdujo gas de nitrógeno en el dispositivo de secado de pulverización a una temperatura de entrada de 140 a 165 °C, y se hizo circular a una tasa de aproximadamente 1000-1800 kg/hora. Se alimentó la suspensión de catalizador en el dispositivo de secado de pulverización a una temperatura de aproximadamente 35 °C y una tasa de 65-150 kg/h, o suficiente para dar lugar un rendimiento de temperatura de gas de salida dentro del intervalo de 100-125 °C. Se mantuvo la presión de atomización en un valor ligeramente por encima de presión atmosférica. Se mezclaron las partículas de catalizador resultantes con aceite mineral, bajo atmósfera de nitrógeno, en un recipiente revestido de vidrio de 400 litros, equipado con un agitador de turbina, para formar una suspensión que contiene aproximadamente 28 por ciento del precursor de catalizador.

Ejemplo 1 Preactivación Parcial de Precursor de Catalizador

15 Se activó parcialmente la suspensión de precursor en aceite mineral por contacto a temperatura ambiente con una cantidad apropiada de una disolución de tri-n-hexil aluminio (TNHA) en aceite mineral al 50 por ciento. Se añadió la suspensión de precursor de catalizador a un recipiente de mezcla. Al tiempo que se agitaba, se añadió una disolución de tri-n-hexil-aluminio (TNHA) en aceite mineral al 50 por ciento a una proporción de 0,17 moles de TNHA con respecto a un mol de THF residual en el precursor, y se agitó durante al menos una hora antes de su uso.

Ejemplo 2 Pre-activación Parcial de Precursor de Catalizador

20 Se activó parcialmente la suspensión de precursor en aceite mineral por contacto a temperatura ambiente con una cantidad apropiada de una disolución de tri-n-hexil aluminio (TNHA) en aceite mineral al 40 por ciento. Se puso en pre-contacto la suspensión de catalizador con el activador, y se alimentó a través de un mezclador de Kenics para proporcionar mezcla antes de la alimentación al reactor.

25 Polimerización

30 Se copolimerizó etileno con 1-hexeno en dos reactores de lecho fluidizado. Se llevó a cabo cada polimerización de forma continua, una vez alcanzado el equilibrio, en las respectivas condiciones, como se muestra a continuación. Se inició la polimerización en el primer reactor por medio de alimentación continua del catalizador y cocatalizador (trialquil aluminio, específicamente tri etil aluminio o TEAL) en un lecho fluidizado de gránulos de polietileno, junto con etileno, 1-hexeno e hidrógeno. El copolímero resultante, mezclado con el catalizador activo, se extrajo a partir del primer reactor, y se transfirió al segundo reactor, usando un segundo gas de reactor como medio de transferencia. El segundo reactor también contenía un lecho fluidizado de gránulos de polietileno. Se introdujeron etileno e hidrógeno en el segundo reactor, en el que los gases entraron en contacto con el polímero y el catalizador procedentes del primer reactor. Los gases inertes, nitrógeno e isopentano, constituyeron la presión remanente, tanto en el primer como en el segundo reactor. En el segundo reactor, se introdujo de nuevo el cocatalizador (TEAL). Se retiró de forma continua la mezcla del producto final. La Tabla 1A lista las condiciones de polimerización para el polímero de la invención del Ejemplo 1 y la Tabla 1B lista las condiciones de polimerización para el polímero de la invención del Ejemplo 2.

Tabla 1A: Condiciones de Polimerización para el Ejemplo 1

CONDICIONES DE REACCIÓN	Primer Reactor	Segundo Reactor (Final)
Temperatura del Reactor °C	75	110
Presión del Reactor, psig (MPa)	348 (2,4)	392 (2,7)
Presión Parcial de C ₂ H ₄ , psi (MPa)	24,06 (0,17)	94,60 (0,65)
Proporción Molar H ₂ /C ₂	0,022	1,79
Proporción Molar C ₆ /C ₂	0,076	0,005
Isopentano, % en moles	2,88	0
Tasa de Alimentación del Catalizador, cc/h	8,0	

ES 2 618 538 T3

CONDICIONES DE REACCIÓN	Primer Reactor	Segundo Reactor (Final)
Co-catalizador	TEAL 2,5 % en peso	TEAL 2,5 % en peso
Tasa de Alimentación del Co-catalizador, cc/h	180	150
Tasa de Producción, lb/h (Kg/h)	33,0 (14,9)	41,5 (18,8)
Peso del Lecho (lb) (Kg)	88,4 (40,1)	179,0 (81,2)
Tiempo de residencia, h	2,53	2,41
División (% en peso)	47	53

Tabla 1B: Condiciones de Polimerización para el Ejemplo 2

CONDICIONES DE REACCIÓN	Primer Reactor	Segundo Reactor (Final)
Temperatura del Reactor °C	71	110
Presión del Reactor, psig (MPa)	257 (1,77)	429 (2,96)
Presión Parcial de C ₂ H ₄ , psi (MPa)	37,1 (0,26)	107 (0,74)
Proporción Molar H ₂ /C ₂	0,017	1,76
Proporción Molar C ₆ /C ₂	0,060	0,003
Isopentano, % en moles	9,03	4,17
Tasa de Alimentación del Catalizador, lb/h (Kg/h)	16,9 (7,7)	
Co-catalizador	TEAL	TEAL
Tasa de Alimentación del Co-catalizador, lb/h (Kg/h)	9,1 (4,1)	4,4 (2,0)
Tasa de Producción, lb/h (Kg/h)	48200 (21863,4)	46700 (21182,9)
Peso del Lecho (lb)	97000 (43998,9)	212000 (96162,6)
Tiempo de residencia, h	2,0	2,2
División (% en peso)	51	49

Propiedades del Polímero

- 5 Se muestran las propiedades del polímero para el Ejemplo 1 de la invención en la Tabla 2A, y el Ejemplo 2 de la invención se muestran en la Tabla 2B.

Tabla 2A: Propiedades de Polímero Ejemplo 1 de la Invención

Propiedades de Resina Medidas	Primer Reactor (Primer Polímero Basado en Etileno)	Segundo Reactor (Final) (Primera Composición)
Índice en Masa Fundida, g/10 min I5		0,39
Índice de Flujo, g/10 min I21	0,21	13,55
MFR (I21/I5)		34,74
Densidad, g/cm ³	0,9218	0,9486
I21 (primera composición) / I21 (primer polímero basado en etileno)		13,55/0,21 = 64,5

Tabla 2B: Propiedades de Polímero Ejemplo 2 de la Invención

Propiedades de Resina Medidas	Primer Reactor (Primer Polímero Basado en Etileno)	Segundo Reactor (Final) (Primera Composición)
Índice en Masa Fundida, g/10 min I5		0,375
Índice de Flujo, g/10 min I21	0,22	14,33
MFR (I21/I5)		38
Densidad, g/cm ³	0,9223	0,9488
I21 (primera composición) / I21 (primer polímero basado en etileno)		14,33/0,22 = 65,1

5 **Acoplamiento de Azida y Propiedades de las Resinas Acopladas de Azida**

Se modificaron las resinas con un compuesto de azida, DPO-BSA (difeníloxido-4,4'-disulfonilazida), en la forma de una Masa Fundida Molecular (MM). Las resinas de la invención también contenían aditivos, tales como IRGANOX-1076 (Ejemplo 1 solo), IRGANOX 1010, IRGAFOS 168, DYNAMAR 5911 y estearato de calcio. "Masa Fundida Molecular" (MM) es una forma específica de la composición de azida recibida de Dynamti Nobel GmbH. Esto no es una mezcla física, sino una masa fundida granulada de DPO-BSA con IRGANOX-1010.

Se añadió la Masa Molecular junto con otros aditivos a cada resina, y se alimentó la formulación de resina a un mezclador continuo (Kobe Steel, Ltd., mezclador continuo LCM-100 para el Ejemplo 1 y LCM-450 para el Ejemplo 2), que se acopló cerrado a una bomba de engranajes, y se equipó con un dispositivo de filtración en masa fundida y un sistema de formación de pellas sumergido en agua.

Se sometió cada resina de la invención (primera composición) a un acoplamiento de azida de pos reactor. Se trató la resina con 60 ppm ($\mu\text{g/g}$) de compuesto de azida real, basado en el peso de la resina (primera composición). Como se ha comentado anteriormente, el compuesto de azida se proporcionó en forma de una Masa Fundida Molecular. Las composiciones de la invención y comparativas se proporcionan en la Tabla 3. Las resinas comparativas (composiciones) B y C también se trataron con azida de forma similar.

20

Tabla 3: Tabla 3: Resinas Acopladas de Azida de la Invención y Comparativas

ID de Muestra	Tipo	I21 (Primer copolímero basado en etileno)	I21 (primera composición) / I21 (primer polímero basado en etileno)	Cantidad de azida* añadida a la primera composición
		g/10 min		ppm
Ejemplo A	Comparativo	0,4	17,5	0
Ejemplo B	Comparativo	0,4	19,0	72
Ejemplo C	Comparativo	0,4	18,8	156
Ejemplo D	Comparativo	0,21	64,5	0
Ejemplo 1	Invención	0,21	64,5	60
Ejemplo 2	Invención	0,22	65,1	60

*Cantidad de compuesto de azida (DPO-BSA; ppm = µg/g) por peso de la primera composición.

5 Las propiedades de resina adicionales se muestran en la Tabla 4. Las composiciones de la invención tienen un equilibrio excelente de facilidad de procesado, resistencia al sangrado, excelente aspecto de tubería y propiedades mecánicas. La resistencia al sangrado superior de las composiciones de la invención viene indicada por los valores de viscosidad (η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $> 140,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) a una cizalladura baja, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4: Propiedades de Resina de la Invención y Comparativa

ID de Muestra	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	Ejemplo D	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo E	Ejemplo F
Tipo	Comparativo	Comparativo	Comparativo	Comparativo	Invención	Invención	Comparativo (LBI L4904)	Comparativo (Ineos TUB 121)
Densidad composición final	0,949	0,949	0,949	0,9486	0,9486	0,9491	0,9485	0,9592
Composición final I5	0,30	0,25	0,16	0,39	0,35	0,31	0,15	0,32
Composición I21	7,0	6,7	5,5	13,55	13,16	13,58	6,63	9,36
DSC								
Tc1	117,5	117,5	117,8	117,4	116,3	117,1	116,9	116,3
Tm1	130,3	130,3	130,1	129,7	130,8	130,9	129,6	130,5
GPC-Convenional								
Mn	10.120	9.960	8.800	7.300	9.020	8.987	9.525	6.888
Mw	214.010	220.170	196.780	178.860	216.155	224.973	259.238	208.310
Mw/Mn	21,1	22,1	22,4	24,5	24,0	25,0	27,2	30,2
Mz	905.500	972.800	803.600	902.700	1.188.297	1.195.107	1.341.299	1.060.858
Reología								
η^* a 0,02 s ⁻¹ , 190 °C	119.000	188.000	201.483	140.540	193.000	224.000	305.000	169.000
η^* a 0,02 s ⁻¹ / η^* a 100 s ⁻¹ , 190 °C	49	80	77	71	70	80	85	54

ID de Muestra	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	Ejemplo D	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo E	Ejemplo F
$\tan \delta$ a 0,02 s ⁻¹ , 190 °C	2,84	1,60	1,52	2,32	1,62	1,52	1,73	2,21
$\tan \delta$ a 0,02 s ⁻¹ / $\tan \delta$ a 100 s ⁻¹ , 190 °C	5,7	3,3	3,3	5,0	3,6	3,5	4,1	4,6
PENT								
Tiempo hasta el fallo a h 80 °C, 2,4 MPa	> 10.000	>5.000	> 10.000	> 10.000	> 10.000	> 10.000	>8.500	>8.500
Aspecto de la Tubería								
Superficie interna de la tubería, inspección visual	--	Superficie mate	Superficie ondulada y basta	--	Superficie brillante suave	Superficie brillante y suave	--	--

Extrusión de Tubería - Energía Específica y Otras Propiedades

Se fabricaron las tuberías en una línea de extrusión de tuberías - véase sección de método de ensayo (Ensayo de Rendimiento). Se calculó la energía específica usando las ecuaciones descritas en la sección de método de ensayo. Los resultados de rendimiento y condiciones de extrusión se muestran en la Tabla 5.

- 5 Como se observa en la Figura 1 (Energía específica vs Tasa de Rendimiento), la resina de la invención (Ejemplo 2) requirió una cantidad menor de energía específica con respecto a las resinas comparativas, Ejemplos A y B. Para los Ejemplos E y F, no fue posible lograr un rendimiento a 135 rpm, debido a que la carga del motor alcanzó el límite de operación segura máximo recomendado. De este modo, se requiere un motor más grande para operar las muestras comparativas a un valor más elevado de rpm.

10 **Ejemplo 2 (invención)**

$$\text{Energía Específica (J/g)} = 831,3 + 0,29 * \text{Tasa, en la que } r^2 = 0,99$$

Ejemplo A (comparativo)

$$\text{Energía Específica (J/g)} = 860,1 + 0,38 * \text{Tasa, en la que } r^2 = 1 \quad (3)$$

Ejemplo B (comparativo)

$$\text{Energía Específica (J/g)} = 845,0 + 0,30 * \text{Tasa, en la que } r^2 = 1 \quad (4)$$

15

Ejemplo E (comparativo) LYONDELLBASELL L4904

No fue posible calcular la energía específica, ya que la carga del motor alcanzó el límite de operación segura máximo recomendado para lograr el valor requerido de 135 rpm.

Ejemplo F (comparativo) INEOS TUB121

- 20 No fue posible calcular la energía específica, ya que la carga del motor alcanzó el límite de operación segura máximo recomendado para lograr el valor requerido de 135 rpm.

Tabla 5: Condiciones de Extrusión[†]

Resina	Ejemplo 2				Ejemplo A		Ejemplo B		Ejemplo E L4904 LYONDELLBASELL		Ejemplo F TUB 121 INEOS	
Lote Maestro de Negro de Carbono	6,5 % en peso				6,5 % en peso		6,5 % en peso		6,5 % en peso		calidad sometida a pre-formación de compuestos	
Perfil de Temp	400F Plano				400F Plano		400F Plano		400F Plano		400F Plano	
RPM de Husillo	90	135	131	140	90	132	90	135	90	131 [‡]	90	102 [‡]
Tasa, Q [lb/ h] (Kg/h)	390 (176,9)	571 (259)	557 (252,6)	593 (268,9)	371 (168,3)	536 (243,1)	366 (166,0)	534 (242,2)	392 (177,8)	561 (254,5)	399 (180,9)	448 (203,2)
Masa Fundida [°F]	390	395	394	394	397	401	402	412	392	394	394	396
Prensa de barril [psi] (MPa)	3737 (25,8)	4296 (29,6)	4296 (29,6)	4471 (30,8)	3528 (24,3)	4296 (29,6)	1991 (13,7)	2305 (15,9)	4017 (27,7)	4436 (30,6)	3423 (23,6)	3737 (25,8)
Carga de Motor [%]	90	92	92	93	90	94	85	87	90	95	94	95
Amps reales	136	140	140	141	136	143	129	132	136	144	141	143

ES 2 618 538 T3

Resina	Ejemplo 2				Ejemplo A		Ejemplo B		Ejemplo E L4904 LYONDELLBASELL		Ejemplo F TUB 121 INEOS	
Tasa Específica Calc [lb/ h/ rpm] (kg/h/rpm)	4,3 (1,95)	4,2 (1,91)	4,3 (1,95)	4,2 (1,91)	4,1 (1,86)	4,1 (1,86)	4,1 (1,86)	4,0 (1,81)	4,4 (2,00)	4,3 (1,95)	4,4 (2,00)	4,4 (2,00)
Potencia (kW) = $P_{max}(A/A_{max}) \cdot (rpm/rpm_{max})$	62	96	93	101	63	96	59	91	62	96	65	75
Es el Motor un hp máximo recomendado?	No	No	No	No	No	Si	No	No	No	Si	Si	Si
Energía Específica (J/g) = $5915 P/Q$	946	997	992	1.008	1.000	1.062	954	1.004	943	1.014	964	987

†La tubería también se formó a partir del Ejemplo 1 usando las condiciones de extrusión listadas para el Ejemplo 2. ‡ Podría suceder que las resinas no se sometieran a extrusión a 135 rpm.

Aspecto de la Tubería: Suavidad- Las Tuberías formadas a partir de los Ejemplos 1 y 2 (invención) presentaron cada una de ellas un aspecto superficial más suave en comparación con la superficie de la tubería formada a partir de los Ejemplos B y C (comparativos).

- 5 Estética: La tubería formada a partir del Ejemplo B tuvo un aspecto mate, mientras que la tubería formada a partir de los Ejemplos 1 y 2 presentaron cada una de ellas un aspecto brillante. La tubería formada a partir del Ejemplo C tuvo la superficie más rugosa.

Propiedades Mecánicas de la Tubería

- 10 Se muestran los valores de PENT en la Tabla 4. PENT es una medida de la resistencia frente a la proliferación lenta de fisuras. Como se muestra en la Tabla 4, las composiciones de la invención tiene valores de PENT excelentes.

Rendimiento Hidrostático

Los requisitos de rendimiento hidrostático son los siguientes: 1600 psi (11,0 MPa) de HDB a 23 °C y 1000 psi (6,89 MPa) de HDB a 60 °C. Véase las Tablas 6 y 7 siguientes. Como se puede apreciar en las tablas, la tubería formada a partir de la composición de la invención (Ejemplo 1) tuvo un rendimiento hidrostático excelente a 23 °C y 60 °C.

- 15 Tabla 6: Ejemplo 1, 23 °C LTHS Compendio de Extrapolación

E10 Estado de Regresión	completo
100.000 h LTHS, psi (MPa)	1581 (10,90)
Validación a 80 °C, 825 psi (5,7 MPa)	>200 horas
Proporción LCL/ LTHS	0,971
Requisito de PE 4710	
- LTHS	de 1530 a < 1920 psi
- Validación a 80 °C, 825 psi (5,7 MPa)	>200 horas
- Proporción LCL/ LTHS	> o = 0,85

ES 2 618 538 T3

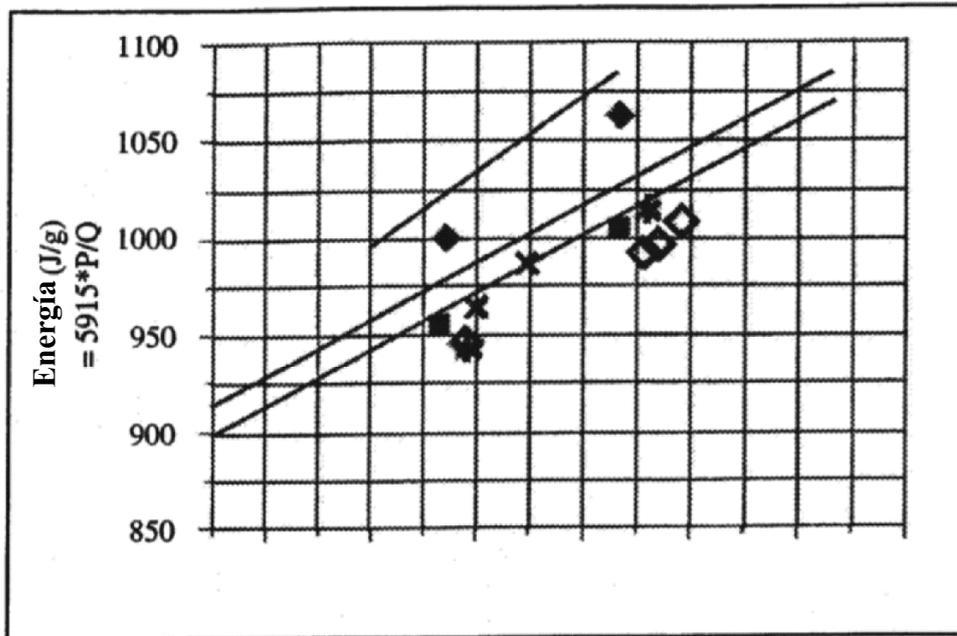
Tabla 7: Ejemplo 1, 60 °C LTHS Compendio de Extrapolación

E10 Estado de Regresión	completo
100.000 h LTHS, psi (MPa)	1010 (6,9)
Validación a 90 °C, 690 psi (4,76 MPa)	>3.800 horas
Proporción LCL/ LTHS	0,923
Requisito de PE 4710	
- LTHS	de 960 a < 1200 psi
- Validación a 90 °C, 690 psi (4,76 MPa)	>3.800 horas
- Proporción LCL/ LTHS	> o = 0,85

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende los siguientes componentes:
 - A) una primera composición, en la que la primera composición comprende un primer polímero basado en etileno y un segundo polímero basado en etileno, y en la que la proporción de "índice en masa fundida de carga elevada (I21) de la primera composición" con respecto al "índice en masa fundida de carga elevada (I21) del primer polímero basado en etileno" es mayor o igual que 40, y
 - B) uno o más compuestos de azida presentes en una cantidad igual o mayor que 50 ppm, basado en el peso de la primera composición.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer polímero basado en etileno tiene un índice en masa fundida de carga elevada (I21) menor o igual que 0,30 g/10 min.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el peso molecular medio expresado en peso Mw (del primer polímero basado en etileno) es mayor que el peso molecular medio expresado en peso Mw (del segundo polímero basado en etileno).
4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción en peso del primer polímero basado en etileno con respecto al segundo polímero basado en etileno es menor o igual que 1,5.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente B está presente en una cantidad de 50 a 100 ppm.
6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la primera composición tiene una densidad mayor de 0,940 g/cm³.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la primera composición tiene una proporción de flujo en masa fundida (I21/I5) de 25 a 45.
8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición es mayor o igual que 80 por ciento en peso de la primera composición, basado en el peso de la composición.
9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el primer polímero basado en etileno tiene una densidad igual o mayor que 0,915 g/cm³.
10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el primer polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
11. La composición de la reivindicación 10, en la que la α -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
12. Una resina con reología modificada formada a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. Una segunda composición que comprende una resina con reología modificada de la reivindicación 12.
14. Un artículo que comprende un componente formado a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 o 13.
15. El artículo de la reivindicación 14, en el que el artículo está seleccionado entre los siguientes: una tubería, un recipiente moldeado, una lámina, una geomembrana, un revestimiento, un empalme para tuberías, o un empalme de moldeo por inyección.

FIGURA 1



- ◇ Ejemplo 2
- ◆ Ejemplo A
- Ejemplo B
- × Ejemplo F (TUB 121 (sometido a preformación de compuestos))
- * Ejemplo E (L4904)