

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 092**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2014 PCT/US2014/035852**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14179296**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2014 E 14728732 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2992023**

54 Título: **Composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina**

30 Prioridad:

30.04.2013 US 201361817552 P

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

23.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JIAN;
DEMIRORS, MEHMET y
BASTERO, AMAIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 687 092 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 interpolimérica de etileno/alfa-olefina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina adecuada para su aplicación en cañerías, preparada mediante un proceso de polimerización en solución, y a caños fabricados a partir de ella.

Antecedentes de la invención

10 Los materiales poliméricos, tales como el polietileno, se utilizan para formar diversos caños que son adecuados para transportar agua caliente y/o fría, bajo presión, con fines de calefacción por suelo radiante. Por lo general, tales caños se fabrican mediante un proceso de extrusión, mediante el que se forman caños monocapa y/o multicapa. Si bien las composiciones de polietileno disponibles pueden permitir que los caños cumplan ciertos requisitos de la industria —es decir, una resistencia aceptable al esfuerzo tangencial y una resistencia aceptable al crecimiento subcrítico de la grieta— la flexibilidad de dichos caños requiere más mejoras, facilitando de este modo las instalaciones expeditivas de estos caños.

15 Por lo tanto, existe la necesidad de hallar una composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones en cañerías, que logre una resistencia aceptable al esfuerzo tangencial y una resistencia aceptable al crecimiento subcrítico de la grieta, pero que al mismo tiempo provea una flexibilidad aceptable, facilitando de este modo las instalaciones expeditivas de dichos caños.

20 El documento de patente de los EE. UU. con el número US 2003/088021 A1 describe composiciones de mezclas de polímeros que contienen un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno/alfa-olefina. Se dice que las resinas se usan en aplicaciones en las que se busca una mejoría en la resistencia al impacto, en el módulo de elasticidad, en la dureza a la indentación por bola, en la resistencia al impacto con muescas y en la resistencia a la alta propagación lenta y rápida de las grietas, tales como las aplicaciones en cañerías.

Sumario de la invención

25 La presente invención proporciona una composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones en cañerías y caños fabricados a partir de ella.

30 En una realización, la presente invención proporciona una composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones en cañerías, que comprende más del 80% en peso de unidades derivadas de etileno y 20% en peso o menos de unidades derivadas de uno o más comonomeros de alfa-olefina, en donde dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad comprendida en el intervalo que varía entre 0,925 y 0,935 g/cm³, un índice de fusión I₂ comprendido en el intervalo que varía entre 0,3 y 1,0 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión I₁₀/I₂ comprendida en el intervalo que varía entre 7,9 y 11, una resistencia de fusión comprendida en el intervalo que varía entre 3 y 10 cN, una curva de calor de DSC [*differential scanning calorimetry*, calorimetría de barrido diferencial] que tiene una temperatura pico de fusión comprendida en el intervalo que varía entre 120 y 35 130°C, una cristalinidad comprendida en el intervalo que varía entre 50 y 70%, un módulo flexural del 1% comprendido en el intervalo que varía entre 350 y 600 MPa y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR, *zero shear viscosity ratio*) comprendida en el intervalo que varía entre 2 y 10.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona, asimismo, un caño que comprende la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina de la invención.

40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona, asimismo, un caño que comprende la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina de la invención, en la que el caño es un caño monocapa.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina y/o un caño, según cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina comprende, asimismo, uno o más aditivos.

45 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina y/o un caño, según cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina tiene un tiempo hasta la falla, a 95°C y 3,4 MPa, de al menos 1000 horas, según se determina de acuerdo con la norma ISO 1167.

50 Las características y ventajas adicionales de las realizaciones se explicarán en la descripción detallada presentada a continuación y, en parte, serán evidentes a simple vista para los expertos en la técnica a partir de dicha descripción o se reconocerán poniendo en práctica las realizaciones que aquí se describen, lo cual incluye la descripción detallada presentada a continuación, las reivindicaciones, como así también, los dibujos adjuntos.

Debe entenderse que tanto la descripción que antecede como la que sigue explican diversas realizaciones y

pretenden brindar un panorama o encuadre general para comprender la naturaleza y el carácter del tema central reivindicado. Los dibujos adjuntos se incluyen para facilitar la comprensión de las diversas realizaciones, y se incorporan en una parte de esta memoria descriptiva, constituyendo parte de ella. Los dibujos ilustran varias realizaciones aquí descritas y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios y operaciones del tema central reivindicado.

5

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra gráficamente la traza del segundo calentamiento por DSC, para las composiciones interpoliméricas de etileno/alfa-olefina según una o más realizaciones que se muestran y describen en la presente.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención proporciona una composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina, adecuada para aplicaciones en cañerías y preparada mediante un proceso de polimerización en solución, así como también, caños fabricados a partir de ella. La composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones en cañerías según la presente invención comprende más del 80% en peso de unidades derivadas de etileno y 20% en peso o menos de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina, en donde dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad comprendida en el intervalo que varía entre 0,925 to 0,935 g/cm³, un índice de fusión I₂, comprendido en el intervalo que varía entre 0,3 y 1,0 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión I₁₀/I₂, comprendida en el intervalo que varía entre 7,9 y 11, una resistencia de fusión comprendida en el intervalo que varía entre 3 y 10 cN, una curva de calor por DSC que tiene una temperatura pico de fusión comprendida en el intervalo que varía entre 120 y 130°C, una cristalinidad comprendida en el intervalo que varía entre 50 y 70%, un módulo flexural del 1% comprendido en el intervalo que varía entre 350 y 600 MPa, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) comprendida en el intervalo que varía entre 2 y 10.

15

20

Composición interpolimérica de etileno/α-olefina

25 La composición interpolimérica de etileno/α-olefina comprende: (a) 100% o menos, por ejemplo, al menos 80%, o al menos 90%, de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos del 20%, por ejemplo, menos del 15%, menos del 10%, o menos del 8%, en peso, de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina. Todos los subintervalos y los valores individuales están incluidos y descritos en la presente. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición interpolimérica de etileno/α-olefina comprende entre más del 0% y menos del 20%, entre el 1% y el 10% o entre el 2% y el 8% en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina. La frase "composición interpolimérica de etileno/α-olefina" se refiere a un polímero que contiene más del 50% en mol del monómero de etileno polimerizado (sobre la base de la cantidad total de los monómeros polimerizables) y, de un modo opcional, puede contener al menos un comonómero.

25

30

Los comonómeros de α-olefina, por lo general, no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α-olefina pueden tener, preferiblemente, de 3 a 10 átomos de carbono y, con mayor preferencia, de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros ejemplares de α-olefina incluyen, aunque no taxativamente, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. El o los comonómeros de α-olefina, por ejemplo, pueden seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno o, como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

35

La composición interpolimérica de etileno/α-olefina tiene una densidad comprendida en el intervalo de 0,925 a 0,935 g/cm³, por ejemplo, de 0,925 a 0,932 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede fluctuar desde un límite inferior de 0,925; 0,927 o 0,928 g/cm³ hasta un límite superior de 0,932; 0,934 o 0,935 g/cm³.

40

La composición interpolimérica de etileno/α-olefina tiene una distribución del peso molecular (M_w/M_n) comprendida en el intervalo que varía entre 2,0 y 4,0. Por ejemplo, la distribución del peso molecular (M_w/M_n) puede fluctuar desde un límite inferior de 2,0; 2,5 o 2,7 hasta un límite superior de 3,7; 3,8 o 4,0.

45 La composición interpolimérica de etileno/α-olefina tiene un índice de fusión (I₂, a 190°C/2,16 kg) comprendido en el intervalo que varía entre 0,3 y 1,0 g/10 minutos, por ejemplo, entre 0,3 y 0,9 g/10 minutos o entre 0,4 y 0,8 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fusión (I₂ a 190°C/2,16 kg) puede fluctuar desde un límite inferior de 0,3; 0,4 o 0,5 g/10 minutos hasta un límite superior de 0,8; 0,9 o 1,0 g/10 minutos.

45

La composición interpolimérica de etileno/α-olefina tiene una relación de flujo de fusión I₁₀/I₂, comprendida en el intervalo que varía entre 7,9 y 11, por ejemplo, entre 8 y 10,5 o como alternativa, entre 8,0 y 10,2.

50

La composición interpolimérica de etileno/α-olefina tiene una resistencia de fusión comprendida en el intervalo que varía entre 3 y 10 cN, por ejemplo, entre 4 y 8 cN, entre 4 y 7 cN.

La composición interpolimérica de etileno/α-olefina tiene una curva de DSC que tiene una temperatura pico de fusión comprendida en el intervalo que varía entre 120 y 130°C, por ejemplo, entre 123 y 125°C. En algunas realizaciones de la presente, la composición interpolimérica de etileno/α-olefina tiene una curva de DSC que tienen una sola temperatura pico de fusión, comprendida en el intervalo que varía entre 120 y 130°C. En otras realizaciones de la

55

5 presente, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene una curva de DSC que tiene una temperatura pico de fusión máxima comprendida en el intervalo que varía entre 120 y 130°C. En realizaciones adicionales de la presente, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene una curva de DSC con dos temperaturas pico de fusión, en donde la temperatura pico de fusión máxima varía en el intervalo de 120 a 130°C. Por supuesto que todos los intervalos subsumidos en los intervalos principales y los valores individuales quedan incluidos y se describen en las realizaciones de la presente.

La composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene una cristalinidad comprendida en el intervalo que varía entre 50 y 70%; por ejemplo, entre 50 y 65% o de un modo alternativo, entre 55 y 60%.

10 La composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene un módulo flexural del 1% comprendido en el intervalo que varía entre 350 y 600 MPa, por ejemplo, entre 375 y 575 MPa, entre 400 y 575 MPa, entre 400 y 550 MPa, entre 400 y 500 MPa o entre 400 y 475 MPa.

La composición interpolimérica de etileno/ α -olefina tiene una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) comprendida en el intervalo que varía entre 2 y 10, por ejemplo, entre 2 y 8 o, de un modo alternativo, entre 3 y 7.

15 La composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede comprender, asimismo, componentes adicionales, tales como uno o más aditivos. Estos aditivos incluyen, aunque no taxativamente, agentes antiestática, intensificadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, tales como TiO₂ o CaCO₃, opacantes, nucleadores, auxiliares del procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares del procesamiento, estabilizadores de UV, antibloqueantes, agentes de deslizamiento, agentes adherentes, pirorretardantes, agentes antimicrobianos, agentes reductores del olor, agentes antifúngicos y sus combinaciones. La composición polimérica basada en etileno puede contener entre alrededor de 0,05 y aproximadamente 10% en peso combinado de tales aditivos, sobre la base del peso de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina, incluidos tales aditivos.

20 Es posible emplear cualquier proceso de polimerización convencional para producir la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina. Tales procesos de polimerización convencionales incluyen, aunque no taxativamente, el proceso de polimerización en solución, que emplea uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores con tanque con agitación, reactores discontinuos en serie paralela y/o cualquier combinación de ellos.

La composición interpolimérica de etileno/ α -olefina puede producirse, por ejemplo, mediante un proceso de polimerización de fases en solución, que emplee reactores de bucle, reactores isotérmicos, uno o más, y combinaciones de ellos.

30 En general, el proceso de polimerización de fases en solución tiene lugar en uno o en más reactores con buena agitación, tales como uno o más reactores de bucle o uno o más reactores isotérmicos esféricos, a una temperatura comprendida en el intervalo que varía entre 115 y 250°C; por ejemplo, entre 115 y 200°C y a presiones comprendidas en el intervalo variable entre 2,07 y 6,89 MPa (300 y 1000 psi); por ejemplo, entre 2,76 y 5,17 MPa (400 y 750 psi). En una realización, en un reactor dual, la temperatura del primer reactor está comprendida en el intervalo que varía entre 115 y 190°C, por ejemplo, entre 115 y 150°C, y la temperatura del segundo reactor está comprendida en el intervalo de 150 a 200°C, por ejemplo, de 170 a 195°C. En otra realización en un solo reactor, la temperatura del reactor varía el intervalo de 115 a 190°C, por ejemplo, de 115 a 150°C. El tiempo de residencia en un proceso de polimerización de fases en solución, por lo general, varía en el intervalo de entre 2 y 30 minutos; por ejemplo, entre 10 y 20 minutos. El etileno, el disolvente, uno o más sistemas catalizadores, de un modo opcional uno o más cocatalizadores y, de un modo opcional, uno o más comonomeros se introducen de manera continua en uno o más reactores. Los disolventes ejemplares incluyen, aunque no taxativamente, las isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes se comercializan con la marca ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante de la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina y el disolvente luego se retiran del reactor y la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina se aísla. El disolvente, por lo general, se recupera mediante una unidad de recuperación de disolventes, es decir, intercambiadores térmicos y un tambor separador de vapores y líquidos y luego vuelve a reciclarse al sistema de polimerización.

45 En una realización, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina se puede producir mediante un proceso de polimerización en solución en un sistema de doble reactor, por ejemplo un sistema de reactor de bucle, donde se polimerizan el etileno y, de un modo opcional, una o más α -olefinas en presencia de uno o más sistemas catalizadores. Además, puede haber uno o más cocatalizadores presentes.

50 En otra realización, la composición interpolimérica de etileno/ α -olefina se puede producir mediante un proceso de polimerización en solución en un sistema de un único reactor, por ejemplo, un sistema con un único reactor de bucle, donde se polimerizan el etileno y, de un modo opcional, una o más α -olefinas en presencia de uno o más sistemas catalizadores. Además, puede haber uno o más cocatalizadores presentes.

55 Aplicaciones de uso final

La composición interpolimérica de etileno/ α -olefina según la presente invención puede usarse para formar caños y llevar agua caliente y/o fría bajo presión con fines de calefacción por suelo radiante, así como también otras

5 aplicaciones industriales en cañerías. La composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina de la invención se puede usar para formar caños, por ejemplo, por medio de un proceso de extrusión, formando de este modo caños de una sola capa o de varias. Tales caños además pueden estar reforzados, por ejemplo, con otras capas, por ejemplo, con capas de metal. Los caños según la presente invención tienen un diámetro comprendido en el intervalo que varía entre 5 y 50 mm. Los caños según la presente invención tienen un espesor de pared comprendido en el intervalo que varía entre 0,5 y 10 mm.

Ejemplos

10 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención aunque no pretenden limitar el alcance de la misma. Los ejemplos de la presente invención demuestran que las composiciones interpoliméricas de etileno/alfa-olefina de la presente invención ofrecen una resistencia aceptable al esfuerzo tangencial y una resistencia aceptable al crecimiento subcrítico de la grieta, al tiempo que presentan una flexibilidad mejorada, facilitando de este modo las instalaciones expeditivas de tales caños.

Producción de los ejemplos comparativos

15 Se preparan los ejemplos comparativos A y B (CE-A, CE-B) según el siguiente proceso, en un solo reactor, de acuerdo con las condiciones informadas en la tabla 1.

20 Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza, con un estrecho intervalo de ebullición, comercializado con la marca Shellsol SBP100-140 de SHELL) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. Se proporciona hidrógeno de alta pureza mediante una cañería compartida; se presuriza por medios mecánicos hasta superar la presión de reacción, a 50 barg antes del suministro a los reactores; toda humedad residual potencial se elimina mediante un tamiz molecular 3A. Las corrientes de alimentación monoméricas (etileno) para el reactor se presurizan mediante un compresor mecánico hasta superar la presión de reacción, a 28 barg. Los materiales de alimentación del disolvente se presurizan por medios mecánicos hasta superar la presión de reacción, a 28 barg. El material de alimentación con el comonomero (1-octeno) también se presuriza por medios mecánicos hasta superar la presión de reacción, a 28 barg y se inyecta directamente en la corriente de alimentación combinada para el o los reactores. Dos componentes catalizadores se inyectan en el reactor (premezcla Ziegler-Natta, y trietilaluminio (TEA)). Todos los componentes catalizadores se presurizan de un modo independiente por medios mecánicos hasta superar la presión de reacción, a 28 barg. Todos los flujos del material de alimentación catalizador para el reactor se miden con flujómetros de masa y se controlan de un modo independiente con bombas dosificadoras de desplazamiento positivo.

30 Los reactores para polimerización en solución continua consisten en dos reactores agitados continuos (CSTR, *continuous stirrer reactors*), llenos, para líquidos y que funcionan de un modo controlado e independiente en una configuración en serie. Solo el primer reactor se usa para producir los ejemplos comparativos A y B (CE-A, CE-B). Cada reactor tiene un control independiente de todas las corrientes de alimentación de disolvente fresco, monómero, comonomero, hidrógeno y componentes catalizadores. El material de alimentación combinado de disolvente, monómero, comonomero e hidrógeno introducido en cada reactor tiene un control independiente de la temperatura, en cualquier punto comprendido entre los 0°C y los 30°C y, por lo general, 15°C, haciendo pasar la corriente de material de alimentación a través de una serie de intercambiadores térmicos. El material de alimentación fresco del comonomero hacia los reactores de polimerización se puede alinear para adicionar comonomero a una de tres opciones: el primer reactor, el segundo reactor o el disolvente común donde luego se divide entre ambos reactores, de un modo proporcional con la división de alimentación del disolvente compartida. Para preparar los ejemplos comparativos A y B, el comonomero se introduce solo en el primer reactor. El material de alimentación fresco que va hacia el reactor de polimerización se inyecta en el reactor en la base. Los componentes catalizadores (premezcla Ziegler-Natta y TEA) se inyectan en el reactor de polimerización a través de picos inyectoros especialmente diseñados y cada uno se inyecta por separado en el mismo lugar relativo en el reactor, sin tiempo de contacto antes del reactor.

50 El material de alimentación de componentes catalizadores primarios que va hacia el reactor (una premezcla Ziegler-Natta) se controla por medios informáticos, para mantener la concentración de monómeros en el reactor en un objetivo especificado (es decir, la conversión de etileno). El componente cocatalizador (TEA) se introduce de acuerdo con relaciones molares específicas calculadas en el componente catalizador primario. Inmediatamente después de cada lugar de inyección fresca (ya sea material de alimentación o catalizador), las corrientes de material de alimentación se mezclan con los contenidos circulantes del reactor de polimerización con elementos de mezcla estáticos Kenics. El eluyente proveniente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes catalizadores, y polímero disuelto) sale del reactor y entra en una zona en la que se pone en contacto con un agente desactivador y depurador de ácido (por lo general, estearato de calcio y el agua de hidratación acompañante) para detener la reacción y depurar el cloruro de hidrógeno. La corriente luego va a otro grupo de elementos de mezcla estáticos para dispersar de un modo uniforme el agente exterminador catalizador acuoso y cualquier aditivo.

55 Tras la adición del aditivo, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero disuelto) pasa a través de un intercambiador térmico para elevar la temperatura de la

corriente a fin de prepararse para la separación del polímero de los otros componentes de reacción con menor punto de ebullición. La corriente luego entra a un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas, en el que el polímero se elimina del disolvente, del hidrógeno y del monómero y del comonómero que no han reaccionado. La corriente polimérica luego ingresa a una matriz especialmente diseñada para la peletización subacuática, y se corta en pelets sólidos y uniformes. Las porciones no poliméricas retiradas en el paso de desvolatilización pasan a través de distintas partes del equipo que separan la mayoría del monómero que se elimina del sistema, se enfría y se comprime mecánicamente.

Los aditivos usados en los ejemplos comparativos A y B fueron: 1250 ppm de estearato de calcio, 1000 ppm de Irgafos 168, 250 ppm de Irganox 1076, 200 ppm de Irganox 1010, 2200 ppm de Irganox 1330 y 1000 ppm de MD1024.

Producción de los ejemplos de la invención

Los ejemplos de la invención 1 y 2 (IE-1, IE-2) se preparan según el siguiente proceso, en una configuración de doble reactor, según las condiciones informadas en la tabla 2.

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza, con un estrecho intervalo de fusión, comercializado con la marca Shellsol SBP100-140 de SHELL) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. Se proporciona hidrógeno de alta pureza mediante una cañería compartida; se presuriza por medios mecánicos hasta superar la presión de reacción, a 50 barg antes del suministro a los reactores; toda humedad residual potencial se elimina mediante un tamiz molecular 3A. Las corrientes de alimentación monoméricas (etileno) para el reactor se presurizan mediante un compresor mecánico hasta superar la presión de reacción, a 28 barg. Los materiales de alimentación del disolvente se presurizan por medios mecánicos hasta superar la presión de reacción, a 28 barg. El material de alimentación con el comonómero (1-octeno) también se presuriza por medios mecánicos hasta superar la presión de reacción, a 28 barg y se inyecta directamente en la corriente de alimentación combinada para el o los reactores. Tres componentes catalizadores se inyectan en el primer reactor (CAT-B, RIBS-2 y MMAO-3A, definidos en la tabla 3). El componente catalizador RIBS-2 se diluye hasta alcanzar una concentración óptima. Los componentes catalizadores CAT-B y MMAO-3A se vuelven a diluir por lotes, hasta alcanzar una concentración óptima, con disolvente purificado (Isopar E) antes de la inyección en el reactor. Dos componentes catalizadores se inyectan en el segundo reactor (premezcla Ziegler-Natta y trietilaluminio (TEA)). Todos los componentes catalizadores se presurizan de un modo independiente por medios mecánicos hasta superar la presión de reacción, a 28 barg. Todos los flujos del material de alimentación catalizador para el reactor se miden con flujómetros de masa y se controlan de un modo independiente con bombas dosificadoras de desplazamiento positivo.

Los reactores para polimerización en solución continua consisten en dos reactores agitados continuos (CSTR), llenos, para líquidos y que funcionan de un modo controlado e independiente en una configuración en serie. Cada reactor tiene un control independiente de todas las corrientes de alimentación de disolvente fresco, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes catalizadores. El material de alimentación combinado de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno introducido en cada reactor tiene un control independiente de la temperatura, en cualquier punto comprendido entre los 0°C y los 30°C y, por lo general, 15°C, haciendo pasar la corriente de material de alimentación a través de una serie de intercambiadores térmicos. El material de alimentación fresco del comonómero hacia los reactores de polimerización se puede alinear para adicionar comonómero a una de tres opciones: el primer reactor, el segundo reactor o el disolvente común donde luego se divide entre ambos reactores, de un modo proporcional con la división de alimentación del disolvente compartida. En este ejemplo, el comonómero se introduce en ambos reactores. El material de alimentación total fresco que va hacia cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en la base. Los componentes catalizadores (premezcla Ziegler-Natta y TEA) se inyectan en el reactor de polimerización a través de picos inyectoros especialmente diseñados y cada uno se inyecta por separado en el mismo lugar relativo en el reactor, sin tiempo de contacto antes del reactor.

El material de alimentación de componentes catalizadores primarios que va hacia el reactor (CAT-B para el primer reactor y una premezcla Ziegler-Natta) se controla por medios informáticos, para mantener la concentración de monómeros individuales del reactor en un objetivo especificado (es decir, la conversión de etileno). Los componentes cocatalizadores (RIBS-2 y MMAO-3A para el primer reactor y TEA para el segundo reactor) se introducen según las relaciones molares especificadas calculadas en el componente catalizador primario. Inmediatamente después de cada lugar de inyección fresca (ya sea material de alimentación o catalizador), las corrientes de material de alimentación se mezclan con los contenidos circulantes del reactor de polimerización con elementos de mezcla estáticos Kenics. El eluyente proveniente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalizadores, y polímero disuelto) sale del primer reactor y se inyecta en el segundo reactor de polimerización, de similar diseño. Después de que la corriente sale del segundo reactor, se pone en contacto con agua para detener la reacción. La corriente luego va a otro grupo de elementos de mezcla estáticos para dispersar de un modo uniforme el agente exterminador catalizador acuoso y cualquier aditivo.

Tras la adición del aditivo, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero disuelto) pasa a través de un intercambiador térmico para elevar la temperatura de la

5 corriente, a fin de prepararse para la separación del polímero de los otros componentes de reacción con menor punto de ebullición. La corriente luego entra a un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas, en el que el polímero se elimina del disolvente, del hidrógeno y del monómero y del comonómero que no han reaccionado. La corriente polimérica luego ingresa a una matriz especialmente diseñada para la peletización subacuática, y se corta en pelets sólidos y uniformes. Las porciones no poliméricas retiradas en el paso de desvolatilización pasan a través de distintas partes del equipo que separan la mayoría del monómero que se elimina del sistema, se enfría y se comprime mecánicamente.

10 Los aditivos usados en los ejemplos de la invención 1 y 2 fueron: 1250 ppm de estearato de calcio, 1000 ppm de Irgafos 168, 250 ppm de Irganox 1076, 200 ppm de Irganox 1010, 2200 ppm de Irganox 1330 y 1000 ppm de MD1024.

Tabla 1

	Unidad	CE-A	CE-B
Tipo de reactor		CSTR único	CSTR único
Flujo de comonómero fresco	kg/h	0,8	1,22
Flujo de etileno fresco	kg/h	4,71	4,61
Relación disolvente a etileno	-	6,26	6,4
Flujo total de disolvente	kg/h	28,7	28,3
Flujo de hidrógeno fresco	ml/min	25	23
Temperatura de alimentación	°C	18	15
Concentración de etileno	g/l	5,9	5,9
Temperatura del reactor	°C	185	185
Viscosidad log del reactor	log (cP)	2,5	2,5
Concentración del polímero del reactor	% en peso	13,1	13,2
Conversión total de etileno	%	92,5	92
Tipo de catalizador primario	-	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Tipo de cocatalizador	-	TEA	TEA
Relación molar de cocatalizador	-	4,5	4,5

Tabla 2

		IE-1	IE-2
Tipo de reactor		CSTR doble en serie	CSTR doble en serie
Cociente de producción	%	46,8/53,2	53/47
Flujo de comonómero fresco del reactor primario	kg/h	0,45	0,45
Flujo de etileno fresco del reactor primario	kg/h	2,59	2,62
Relación de disolvente a etileno del reactor primario	-	7,8	6
Flujo de disolvente total del reactor primario	kg/h	19,7	15,3
Flujo de hidrógeno fresco del reactor primario	ml/min	18,5	28
Temperatura del material de alimentación del reactor primario	°C	15	15

		IE-1	IE-2
Flujo de comonomero fresco del reactor secundario	kg/h	0,48	0,32
Flujo de etileno fresco del reactor secundario	kg/h	2,3	1,73
Relación de disolvente a etileno del reactor secundario	-	6,3	6
Flujo de disolvente total del reactor secundario	kg/h	14,6	10,4
Flujo de hidrógeno fresco del reactor secundario	ml/min	125	81
Temperatura del material de alimentación del reactor secundario	°C	21	22
Concentración de etileno del reactor primario	g/l	14,1	14,1
Temperatura del reactor primario	°C	147	147
Viscosidad log del reactor primario	log (cP)	2,5	
Concentración del polímero del reactor primario	% en peso	10	12,3
Conversión de etileno del reactor primario	%	80	80
Concentración de etileno del reactor secundario	g/l	5,8	4,7
Temperatura del reactor secundario	°C	185	185
Viscosidad log del reactor secundario	log (cP)	2,7	
Concentración del polímero del reactor secundario	% en peso	12	13,8
Conversión de etileno total	%	92,5	92,5
Tipo de catalizador primario del reactor primario	-	CAT-B	CAT-B
Tipo de cocatalizador 1 del reactor primario	-	RIBS-2	RIBS-2
Relación molar del cocatalizador 1 del reactor primario	-	1,2	1,2
Tipo de cocatalizador 2 del reactor primario	-	MMAO3A	MMAO3A
Relación molar del cocatalizador 2 del reactor primario	-	7	13
Tipo de catalizador primario del reactor secundario	-	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Tipo de cocatalizador del reactor secundario	-	TEA	TEA
Relación molar del cocatalizador del reactor secundario	-	4,5	4,5

Tabla 3

Descripción	Nombre químico
CAT-B	<i>[N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[(1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-tetrahidro-2-metil-s-indacen-1-il]silanaminato(2-)-κN] [(1,2,3,4-η)-1,3-pentadieno]-</i> de titanio
RIBS-2	bis(sebo alquil hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina
PAO-3A	Aluminoxanos, iso-Bu Me, ramificados, cíclicos y lineales; aluminoxano de metilo modificado

Caracterización de los ejemplos comparativos y los ejemplos de la invención

- 5 Se pusieron a prueba los ejemplos comparativos A y B (CE-A, CE-B) y los ejemplos de la invención 1 y 2 (IE-5 1, IE-2) para determinar sus propiedades, y los resultados se informan en la tabla 4. El resultado para el módulo flexural

del 1%, la resistencia al crecimiento subcrítico de la grieta medida mediante la prueba de la muesca de Pensilvania (PENT, *Pennsylvania Notch Test*) bajo 2.4 MPa y las pruebas de esfuerzo tangencial a varias temperaturas y presiones se enumeran en la tabla 5.

Tabla 4

Propiedades de la resina	Unidades	CE-A	CE-B	IE-1	IE-2
Densidad	g/cc	0,9332	0,9287	0,9310	0,9319
l ₂	g/10 min	0,67	0,65	0,81	0,48
l ₁₀	g/10 min	5,01	4,92	8,15	4,83
l ₁₀ /l ₂		7,5	7,5	10,0	10,0
Mn (conv.)	g/mol	36,159	36,243	30,696	42,467
Mw (conv.)	g/mol	135,392	135,985	109,715	122,947
Mz (conv.)	g/mol	359,274	359,104	258,784	258,072
Mw (conv.)/Mn (conv.)		3,74	3,75	3,57	2,90
Mz (conv.)/Mw (conv.)		2,65	2,64	2,36	2,10
Eta* (0,01 rad/s)	Pa.s	12,877	13,024	24589	39691
Eta* (0,1 rad/s)	Pa.s	11,667	11,863	16078	24188
Eta* (1.0 rad/s)	Pa.s	9,099	9,247	7859	11187
Eta* (10 rad/s)	Pa.s	5,374	5,405	3601	5045
Eta* (100 rad/s)	Pa.s	2,081	2,064	1412	1928
Viscosidad de cizallamiento cero	Pa.s	13765	14461	30469	51361
ZSVR		1,12	1,16	5,33	5,93
Resistencia de fusión	cN	4,7	4,6	4,9	6,4
Tm	°C	124,7	123,3	123,1	124
Tc	°C	111,8	109,8	110,3	111,9
Calor de fusión	J/g	174,6	171,3	169,9	172,8
Cristalinidad	%	59,8	58,7	58,2	59,2

5

Tabla 5

	Unidades	CE-A	CE-B	IE-1	IE-2
Módulo flexural del 1%	MPa	483	402	418	439
PENT a 2,4 MPa	horas	> 6300	3990	> 6300	> 6300
Esfuerzo tangencial a 95°C, 3.4MPa	horas	> 4100	< 1	> 4100	> 4100
Esfuerzo tangencial a 95°C, 3.6MPa	horas	> 1400	NM	> 2400	> 2800
Tensión circunferencial a 95°C, 3,8 MPa	horas	NM	NM	1125	> 2400
Tensión circunferencial a 20°C, 9,9 MPa	horas	> 200	17	> 500	> 500

Métodos de prueba

Los métodos incluyen los siguientes:

Densidad

Las muestras para las mediciones de densidad se prepararon según la norma ASTM D 4703-10.

- 5 Las muestras se comprimieron a 374 °F (190°C), durante cinco minutos, a 10.000 psi (68 MPa). La temperatura se mantuvo a 374 °F (190°C) durante los cinco minutos mencionados antes, y luego la presión se incrementó a 30.000 psi (207 MPa) durante tres minutos. A esto siguió un minuto de mantenimiento a 70 °F (21°C) y 30.000 psi (207 MPa). Las mediciones se hicieron en el transcurso de una hora de haber comprimido la muestra, usando el método B de la norma ASTM D792-08.

10 Índice de fusión

El índice de fusión (I_2), se midió según la norma ASTM D 1238-10, en condiciones de 190°C/2,16 kg, método B, y se expresó en gramos eluidos por cada 10 minutos.

El índice de fusión (I_{10}) se midió según la norma ASTM D 1238-10, en condiciones de 190°C/10 kg, método B, y se expresó en gramos eluidos por cada 10 minutos.

15 Espectroscopía mecánica dinámica (DMS, *Dynamic Mechanical Spectroscopy*)

Las resinas se moldearon por compresión para formar placas circulares de "3 mm de espesor x 1 pulgada", a 350°F, durante cinco minutos, a 10,34 MPa (1500 psi) de presión, en el aire. La muestra luego se sacó de la prensa y se colocó sobre una mesada para que se enfríe.

- 20 Se llevó a cabo un barrido a una frecuencia de temperatura constante, usando un "Advanced Rheometric Expansion System (ARES) [Sistema de expansión reométrica de avanzada]" de TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm (de diámetro), bajo purga de nitrógeno. La muestra se colocó sobre la placa y se la dejó para que se derritiera durante cinco minutos, a 190°C. Las placas después se cerraron hasta una distancia de "2 mm"; la muestra se recortó (se retiró la parte sobrante de la muestra, que se extendía más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro") y luego comenzó la prueba. El método tuvo una fase adicional de demora de cinco minutos adicionales, para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se llevaron a cabo a 190°C, en un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de tirantez se mantuvo constante al 10%. La viscosidad compleja η^* , tan (δ) o tan delta, la viscosidad a 0,1 rad/s ($V_{0,1}$), la viscosidad a 100 rad/s (V_{100}) y la relación de viscosidad ($V_{0,1}/V_{100}$) se calcularon a partir de estos datos.

Resistencia de fusión

- 30 Las mediciones de la resistencia de fusión se realizaron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Goettfert Inc.; Rock Hill, SC), conectado a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (aproximadamente 25 a 30 gramos) se introdujo con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo llano de entrada (180 grados) de un largo de 30 mm, diámetro de 2,0 mm, y una relación dimensional (largo/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se puso en funcionamiento a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura de prueba estándar era de 190°C. La muestra se estiró uniaxialmente en un juego de rodillos prensadores de aceleración, situados 100 mm debajo de la matriz, con una aceleración de 2,4 mm/s². La tenacidad se registró como una función de la velocidad de captación de los rodillos prensadores. La resistencia de fusión se expresó como la fuerza de meseta (cN) antes de la rotura de la hebra. Se aplicaron las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia de fusión: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro del capilar = 2,0 mm; largo del capilar = 30 mm y diámetro del barril = 12 mm.

Cromatografía por permeación de gel (GPC, *Gel Permeation Chromatography*)

- 45 Las muestras se analizaron con un instrumento para GPC a altas temperaturas (modelo PL220, Polymer Laboratories, Inc., ahora Agilent). Se usaron las mediciones convencionales de GPC para determinar el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) del polímero y para determinar la distribución del peso molecular, MWD o M_w/M_n . También se determinó el peso molecular promedio z , M_z . El método empleado del método de calibración universal ampliamente conocido, basado en el concepto de volumen hidrodinámico, y la calibración se llevaron a cabo usando estándares de poliestireno (PS, *polystyrene*) estrechos, junto con las columnas Mixed-B de 10 μ m (Polymer Laboratories Inc, ahora Agilent), que funcionaba a una temperatura del sistema de 140°C. Se prepararon unas muestras de polietileno a una concentración de 2 mg/ml en disolvente de 1,2,4-triclorobenceno, agitando lentamente la muestra en TCB, a 160°C durante 4 horas. La tasa de flujo era de 1,0 ml/min, y el tamaño de inyección era de 200 microlitros. El disolvente cromatográfico y el disolvente para la preparación de la muestra contenían 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, *butylated hydroxytoluene*). Ambas fuentes de disolvente se depuraron con nitrógeno. Los pesos moleculares de los estándares del poliestireno

se convirtieron en pesos moleculares equivalentes de polietileno, usando un factor de corrección de 0,4316, según se discute en la bibliografía (T. Williams y I.M. Ward, *Polym. Letters*, **6**, 621-624 (1968)). Se usó un polinomio del tercer orden para adecuar los respectivos pesos moleculares equivalentes de polietileno de los estándares a los volúmenes de elución observados.

5 Método de medición de la viscosidad de cizallamiento cero por fluencia

Las viscosidades de cizallamiento cero se obtienen mediante pruebas de fluencia que se realizaron en un reómetro con control de esfuerzo AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se configura a la temperatura de prueba durante al menos 30 minutos antes de llevar a cero los accesorios. A la temperatura de prueba, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que alcance el equilibrio durante 5 minutos. La placa superior luego se baja a 50 µm por encima de la distancia de prueba (1,5 mm). Se recorta todo material superfluo y la placa superior se baja hasta la distancia deseada. Las mediciones se realizan con purga de nitrógeno, a una velocidad de flujo de 5 l/min. El tiempo de fluencia por defecto se establece en 2 horas.

Se aplica un esfuerzo de cizallamiento bajo y constante de 20 Pa para todas las muestras, a fin de garantizar que la tasa de cizallamiento en estado estable sea lo suficientemente baja como para ubicarse en la región Newtoniana. Las tasas de cizallamiento en estado estable resultantes están comprendidas en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s⁻¹ para las muestras en este estudio.

El estado estable se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo del 10% del gráfico de log (J(t)) versus log(t), donde J(t) es el cumplimiento de fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de regresión lineal supera un valor de 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estable, entonces se detiene la prueba de fluencia. En todos los casos en este estudio, la pendiente satisface el criterio dentro de las 2 horas. La tasa de cizallamiento en estado estable se determina a partir de la pendiente de regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana de tiempo del 10% del gráfico de ε versus t, donde ε es la tirantez. La viscosidad de cizallamiento cero se determina a partir de la relación del esfuerzo aplicado a la tasa de cizallamiento en estado estable.

Para determinar si la muestra se degrada durante la prueba de fluencia, se realiza una prueba de cizallamiento oscilatorio de poca amplitud antes y después de la prueba de fluencia, en la misma muestra, de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de la viscosidad compleja de las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s supera el 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante la prueba de fluencia y el resultado se descarta.

Relación de viscosidad de cizallamiento cero

La relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV del material de polietileno lineal, al peso molecular promedio en peso equivalente (Mw-gpc) según la siguiente ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29^{-15} M_{w-gpc}^{3.65}}$$

El valor ZSV se obtiene a partir de la prueba de fluencia a 190°C mediante el método antes descrito. El valor Mw-gpc se determina por el método de GPC convencional. La correlación entre la ZSV del polietileno lineal y su Mw-gpc se estableció sobre la base de una serie de materiales de referencia del polietileno lineal. Puede encontrarse una descripción para la relación ZSV-Mw en el procedimiento ANTEC: Karjla, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W.L.; Reichel, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66, 887-891.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Se usó calorimetría de barrido diferencial (DSC) para medir el comportamiento de fusión y la cristalización de un polímero, en un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, se usaron el Q1000 DSC de TA Instruments, equipado con un RCS (*refrigerated cooling system*, sistema de enfriamiento por refrigeración) y un muestreador automático para llevar a cabo este análisis. Durante las pruebas, se empleó un flujo de gas como purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se comprimió por fusión en una capa delgada, a una temperatura aproximada de 175°C; la muestra fundida luego se enfrió al aire, hasta alcanzar la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). La muestra en forma de película se formó comprimiendo una muestra de "0,1 a 0,2 gramos" a 175°C a 10,34 MPa (1500 psi), y 30 segundos, para formar una película de "0,1 a 0,2 mil de espesor". Se extrajo un espécimen de 3-10 mg, con un diámetro de 6 mm del polímero enfriado, se pesó, se colocó en una placa de aluminio liviana (de aproximadamente 50 mg), y se lo cerró. Luego se llevó a cabo el análisis, para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determinó mediante rampas de las temperaturas de la muestra, tanto

ascendentes como descendentes, para crear un perfil de flujo de calor en función de la temperatura. Primero, la muestra se calentó rápidamente a 180°C y se mantuvo la isoterma durante cinco minutos, para eliminar su historial térmico. Luego, la muestra se enfrió a -40°C, a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto, y se mantuvo la isoterma a -40°C durante cinco minutos. La muestra se calentó después a 150°C (esta es la rampa del “segundo calentamiento”) a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registraron las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analizó estableciendo los puntos finales de referencia a partir del comienzo de la cristalización hasta los -20°C. La curva de calentamiento se analizó estableciendo los puntos finales de referencia a partir -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados fueron la temperatura de fusión pico (T_m), la temperatura de cristalización pico (T_c), el calor de fusión (H_f) (en Joules por gramo) y la cristalinidad porcentual calculada para las muestras de polietileno, usando: % de cristalinidad = $((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$. El calor de fusión (H_f) y la temperatura de fusión pico se informaron partiendo de la curva del segundo calentamiento. La temperatura pico de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento. Con referencia a la figura 1, se describe la curva del segundo calentamiento de la DSC, que muestra una única temperatura pico de fusión para los ejemplos de la invención 1 y 2 de 123,1°C y 124°C, respectivamente.

15 Extrusión del caño

Los caños se producen con una extrusora Cincinnati Proton (rosca de la barrera de 45 mm de 28 L/D), con una unidad de enfriamiento Graewe V63-2-6. Los caños se extruyeron con un perfil de temperaturas de 195-210-220-220°C en las cuatro zonas de la extrusora y a 230°C en todas las zonas de la matriz. La velocidad de la línea es de 5 m/min. Los caños producidos mediante el método anterior tienen un diámetro externo de 20 mm y un espesor de pared de 2 mm.

Pruebas del esfuerzo tangencial

Las pruebas del esfuerzo tangencial se llevan a cabo a diversas temperaturas y presiones según la ISO 1167 usando los caños producidos mediante el método antes descrito.

Módulo flexural

25 El módulo flexural se mide según la norma ASTM D790. El módulo flexural al 1% de tirantez se informa en la tabla 5.

PENT

La PENT se mide según la norma ASTM D3350 a 80°C y a un esfuerzo de 2,4 MPa.

30 La presente invención puede realizarse en varias formas, sin apartarse del espíritu y de los atributos esenciales de la misma y, en consecuencia, debe hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas, más que a la memoria descriptiva que antecede, según lo indica el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones en cañerías, preparada mediante un proceso de polimerización en solución, que comprende más del 80% en peso de unidades derivadas de etileno y 20% en peso o menos de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina, en la que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad comprendida en el intervalo que varía entre 0,925 y 0,935 g/cm³, un índice de fusión I₂, comprendido en el intervalo que varía entre 0,3 y 1,0 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión I₁₀/I₂, comprendida en el intervalo que varía entre 7,9 y 11, una resistencia de fusión comprendida en el intervalo que varía entre 3 y 10 cN, una curva de calor por DSC que tiene una temperatura pico de fusión comprendida en el intervalo que varía entre 120 y 130°C, una cristalinidad comprendida en el intervalo que varía entre 50 y 70%, un módulo flexural del 1% comprendido en el intervalo que varía entre 350 y 600 MPa, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) comprendida en el intervalo que varía entre 2 y 10.
2. La composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones en cañerías según la reivindicación 1, en la que dicha composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina comprende, asimismo, uno o más aditivos.
3. Un caño que comprende la composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina según la reivindicación 1.
4. El caño según la reivindicación 3, en el que el caño es un caño monocapa.
5. El caño según la reivindicación 3, en el que dicha composición interpolimérica de etileno/alfa-olefina tiene un tiempo hasta la falla a 95° C y a 3,4 MPa de al menos 1000 horas, conforme se determina según la ISO 1167.

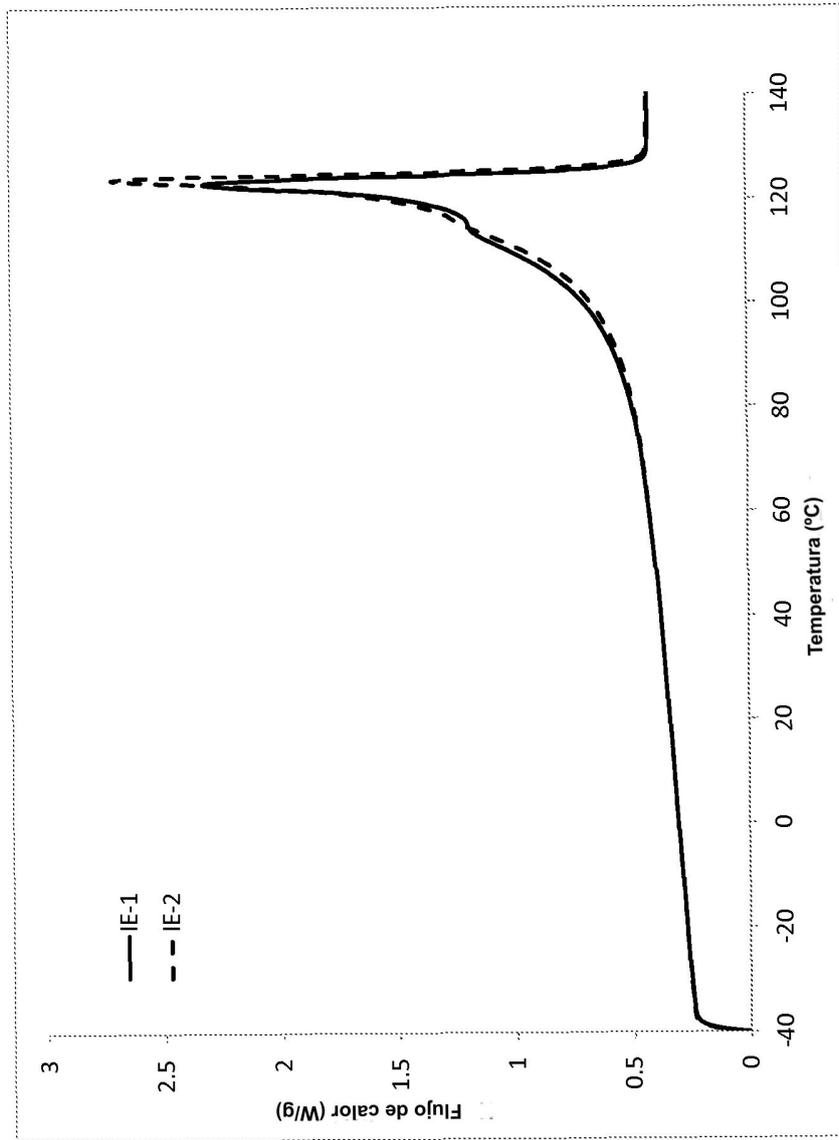


FIGURA 1