



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 332 058**

51 Int. Cl.:
C09D 123/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06011624 .1**

96 Fecha de presentación : **06.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1865037**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54 Título: **Capa de recubrimiento final de PE para baja temperatura.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.01.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.01.2010

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Anker, Martin;**
Leiden, Leif y
Äärilä, Jari

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 332 058 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

Capa de recubrimiento final de PE para baja temperatura.

5 La presente invención se refiere al uso de un material de polietileno específico para la preparación de composiciones de recubrimiento, particularmente sobre sustratos metálicos, tales como tuberías, en las que la composición de recubrimiento proporciona excelentes propiedades mecánicas a muy bajas temperaturas, particularmente a temperaturas tan bajas como -45°C .

10 Descripción de la técnica anterior

Los sustratos metálicos, tales como tuberías de acero, se usan ampliamente para transportar diversos productos, tales como gas natural y crudo de petróleo. Normalmente, las tuberías de acero usadas con estos fines se recubren, antes de usarse, con resinas de poliolefina con el fin de prevenir la corrosión y protegerlas del entorno externo. Típicamente, los polietilenos de baja densidad y alta presión, los polietilenos de baja densidad lineales, los polietilenos de densidad media y los copolímeros de acetato de etilenvinilo se emplean para estos fines. En los últimos años, las áreas de exploración minera de gas natural y crudo de petróleo se han extendido a regiones donde frecuentemente se dan temperaturas extremadamente bajas, tales como -45°C o inferiores, regularmente durante períodos invernales prolongados, como en Alaska, Siberia y otras regiones del polo norte. En consecuencia, los requisitos de los recubrimientos de poliolefina para tuberías de acero, en comparación con los materiales de recubrimiento convencionales usados en regiones de altas temperaturas como en Oriente Medio, han tenido que adaptarse a un entorno de baja temperatura.

En la técnica anterior, se han tomado diversos enfoques con respecto al suministro de recubrimientos de poliolefina adecuados para tuberías de acero que se usarán en entornos de baja temperatura. Un ejemplo de dichos enfoques se describe en el documento JP-11-058607 A2. Esta solicitud de patente Japonesa describe una tubería de acero recubierta con una poliolefina que muestra buena resistencia a impacto a baja temperatura a -60°C . Para alcanzar estas propiedades, esta solicitud de patente Japonesa propone el uso de una resina de polietileno que tiene una densidad de $0,915$ a $0,935$ g/cm^3 . Un enfoque similar también se ha tomado en la solicitud de patente Europea EP 0679704 A1. Esta solicitud también trata de mejorar la resistencia al impacto a bajas temperaturas, tales como -45°C o inferiores. Para alcanzar este objetivo, esta solicitud de patente Europea sugiere el uso de una mezcla de polietileno de baja densidad y alta presión que tiene una densidad entre $0,915$ y $0,930$ g/cm^3 con un copolímero de etileno- α -olefina que tiene una densidad de $0,895$ a $0,920$ g/cm^3 .

El enfoque común descrito en ambas solicitudes mencionadas anteriormente es el uso de un material de polietileno que tiene una densidad bastante baja, combinado opcionalmente con otros componentes poliméricos, tal como el copolímero de etileno- α -olefina descrito en el documento EP 0679704 A1.

Tanto el documento JP-11-106682 como el documento JP-09-143400 A2 describen composiciones de resina adecuadas para recubrimientos en polvo, que comprenden una mezcla de polímeros de etileno, que incluyen polímeros de etileno de modificados con ácido, polietilenos de diversas densidades y componentes elastoméricos. El documento EP 1555292 A1 describe una composición de polímero adecuada para el recubrimiento por extrusión, por ejemplo para preparar materiales multicapa, en los que la composición comprende un polietileno de alta densidad multimodal y un polietileno de baja densidad. Finalmente, el documento WO 97/03139 describe una composición de recubrimiento para recubrimientos en un intervalo de alta temperatura de funcionamiento, por ejemplo para el recubrimiento de sustratos rígidos, tales como tuberías. La composición de recubrimiento comprende un polímero de etileno que tiene una densidad entre $0,915$ y $0,955$ g/cm^3 . Esta solicitud enfatiza particularmente la idoneidad de una composición de este tipo para altas temperaturas de funcionamiento, es decir, entornos de elevada temperatura como en Oriente Medio. Todos los documentos EP 679704, US 6645588, WO 2006/053741 y el WO 2004/067654 describen composiciones de adhesivo que pueden comprender resinas basadas en polipileno.

50 Objeto de la presente invención

Como se describió anteriormente, la extensión a regiones de baja temperatura requiere el suministro de composiciones de recubrimiento mejoradas adaptadas para soportar las condiciones particulares y duras, particularmente durante las temporadas de invierno. En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de recubrimiento mejoradas para sustratos rígidos, particularmente para tuberías de acero, capaces de proporcionar suficiente protección al sustrato recubierto contra las influencias ambientales. Por tanto, la tubería de acero recubierta se protege de forma segura de sustancias corrosivas, tales como agua, para que el tiempo de funcionamiento de la tubería recubierta pueda prolongarse y cumplir con los requisitos de seguridad.

60 Breve descripción de la presente invención

La presente invención soluciona el objeto descrito anteriormente con el uso como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones 2 a 9 y en la siguiente memoria descriptiva. Las composiciones de recubrimiento preparadas de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención posibilitan una protección satisfactoria para tuberías de acero a temperaturas muy bajas, particularmente las composiciones de recubrimiento preparadas de acuerdo con las enseñanzas técnicas de la presente invención proporcionan recubrimientos con un alargamiento a rotura suficiente a -45°C .

Descripción detallada de la invención

La presente invención posibilita el suministro de materiales de recubrimiento para sustratos rígidos, tales como tuberías de acero que satisfagan los criterios descritos anteriormente, usando un polímero de etileno que tiene una densidad de 0,937 a 0,945 g/cm³, en los que el polímero de etileno es un polímero de etileno que contiene del 80 al 100% en peso de unidades repetidas de etileno y del 0 al 20% en peso de unidades repetidas de α -olefina, caracterizado por que las unidades repetidas derivadas de α -olefina suponen una cantidad del 3,5 al 4,5% en peso.

El uso del material identificado anteriormente y explicado adicionalmente a continuación posibilita el suministro de composiciones de recubrimiento que muestran un alargamiento a rotura a -45°C de al menos el 150%, determinado de acuerdo con el método de ensayo convencional GOST 11262 (método de ensayo de tracción para plásticos/norma CMEA 1199-78/edición oficial de la versión en inglés aprobada por el Comité Estatal de Normalización Interna/USSR para Normas/edición revisada en noviembre de 1986 con la Enmienda N° R1 aprobada en septiembre de 1985/Standard Publishing House 1986). El alargamiento a rotura se mide con muestras de hueso de perro con una velocidad de tracción de 50 mm/min a -45°C. El alargamiento a rotura a -45°C más preferible es de al menos el 200%, más preferible del 250%, todavía más preferible de al menos el 275% y aún más preferible mayor del 300%.

El polímero de etileno que se empleará de acuerdo con la presente invención muestra una densidad de 0,937 a 0,945 g/cm³, más preferiblemente la densidad permanece dentro del intervalo de 0,939 a 0,943 g/cm³ y aún más preferible el polímero de etileno muestra una densidad de 0,939 a 0,941 g/cm³ (determinada de acuerdo con ISO 1183 D).

El polímero de etileno que se empleará de acuerdo con la presente invención presentará un caudal de fusión (MFR₂) de 0,2 a 1,0 g/10 min, más preferiblemente de 0,35 a 0,90 g/10 min y todavía más preferible de 0,4 a 0,8 g/10 min (determinado de acuerdo con ISO 1133, condición D).

El polímero de etileno adicionalmente comprende del 80 al 100% en peso de unidades repetidas de etileno y del 0 al 20% en peso de unidades repetidas de α -olefina. Las unidades repetidas de α -olefina se seleccionan preferiblemente a partir de α -olefinas C₃-C₁₀, más preferiblemente de α -olefinas C₄-C₆, y aún más preferiblemente α -olefinas C₄, es decir, 1-buteno. El contenido de comonomero supone del 3,5 al 4,5% en peso. Como se describió anteriormente, el comonomero de α -olefina más preferido es el 1-buteno, de modo que un polímero de etileno particular preferido que se va a emplear de acuerdo con la presente invención es un polímero de etileno que comprende como comonomero único unidades repetidas derivadas de 1-buteno en una cantidad como la indicada anteriormente en la descripción general del contenido de comonomero. El polímero de etileno más preferido es, por tanto, un polímero de etileno que comprende un 4% en peso de unidades repetidas derivadas de 1-buteno.

Adicionalmente, el polímero de etileno puede seleccionarse a partir de polímeros de etileno unimodales o multimodales y, de acuerdo con la presente invención, particularmente se prefiere cuando el polímero de etileno es un polímero multimodal, en particular un polímero bimodal. Dichos polímeros de etileno multimodales pueden describirse como mezclas de polímeros de etileno diferentes que difieren en el peso molecular promedio, en las distribuciones de los pesos moleculares y/o en los contenidos de comonomero. Tales polímeros de etileno multimodales pueden prepararse por procesos de mezcla, incluyendo combinaciones por fusión de mezclas de polímeros de etileno con los dispositivos adecuados, tales como extrusoras, o se pueden preparar los polímeros de etileno multimodales en la forma de las denominadas mezclas de reactor, es decir, el polímero de etileno multimodal es el producto de un proceso de polimerización multietapa donde los polímeros de etileno se polimerizan en etapas distintas, siempre en presencia de polímeros de etileno polimerizados en la etapa o etapas anteriores.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere particularmente emplear tales mezclas de reactor, es decir, el polímero de etileno preferido que se empleará de acuerdo con la presente invención, es un polímero de etileno multimodal, preferiblemente bimodal, preparado por un proceso de polimerización secuencial como se ha identificado brevemente en la descripción anterior. Con respecto a esto puede hacerse referencia al documento WO 97/03139.

Como se describió anteriormente, el polímero de etileno que se usará de acuerdo con la presente invención es preferiblemente al menos bimodal con respecto a la distribución del peso molecular.

De acuerdo con la presente invención, esta realización puede realizarse incluyendo dos polímeros de etileno diferentes, que difieran al menos con respecto al MFR.

Tal realización es una realización preferida de la presente invención. Una realización de este tipo puede ejemplificarse por una mezcla de un componente de peso molecular más bajo con un componente de peso molecular más alto. El componente de peso molecular más bajo (LMW) tiene un mayor MFR que el componente de peso molecular más alto (HMW). La cantidad del componente de LMW típicamente está entre el 30 y el 70% en peso, preferiblemente del 40 al 60% en peso, de la cantidad total del polímero de etileno. La cantidad del componente HMW típicamente está entre el 30 al 70% en peso, preferiblemente del 40 al 60% en peso de la cantidad total del polímero de etileno.

La composición de polímero elaborada en el reactor define una realización diferente, en comparación con las mezclas (mezclas mecánicas), donde primero se produce un polímero y luego se mezcla mecánicamente con un segundo polímero. La preparación de una composición de polímero elaborada en el reactor posibilita la preparación de una mezcla homogénea de los componentes, por ejemplo un primer polímero y un segundo polímero distribuidos homo-

généameente en la composición. Como se describió previamente, la composición de polímero elaborada en el reactor es una realización preferida de la presente invención, aunque también se contemplan mezclas mecánicas por la presente invención. Tales mezclas mecánicas se preparan mezclando (combinando) las dos fracciones entre sí, también normalmente añadiendo algunos aditivos.

Se aplican consideraciones similares también con respecto al suministro de polímeros de etileno bimodales o multimodales, particularmente los polímeros que comprenden dos componentes de polímeros de etileno diferentes con valores diferentes de MFR. Aunque tales componentes multimodales, preferiblemente bimodales, pueden también prepararse por procesos de mezcla mecánica, de acuerdo con la presente invención se prefiere proporcionar tales composiciones multimodales o bimodales en la forma de composiciones elaboradas en un reactor, lo que significa que el segundo componente (o cualquier otro componente adicional) se prepara en presencia del primer componente (o cualquiera de los componentes precedentes).

Un proceso adecuado para preparar los polímeros elaborados en el reactor se describe a continuación.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el polímero de etileno comprende dos componentes de polímero de etileno diferentes, que preferiblemente difieren particularmente con respecto al MFR. Una mezcla de este tipo de dos componentes de polímero de etileno puede producirse preferiblemente de acuerdo con la presente invención en un proceso multietapa que usa uno o más reactores de polimerización, que pueden ser iguales o diferentes, por ejemplo, al menos suspensión-suspensión, fase gas-fase gas o cualquier combinación de polimerización en suspensión y en fase gas. Cada etapa puede efectuarse en paralelo o secuencialmente usando métodos de polimerización iguales o diferentes. Ventajosamente, la mezcla mencionada anteriormente de los dos componentes de polímero de etileno diferentes se prepara en una secuencia que comprende al menos una polimerización en suspensión y al menos una polimerización en fase gas. De forma adecuada, la polimerización en suspensión es la primera etapa de la polimerización, seguida de una polimerización en fase gas. Este orden, sin embargo, también puede invertirse. En el caso de una reacción de polimerización secuencial de este tipo, cada componente puede producirse en cualquier orden realizando la polimerización en cada etapa, excepto en la primera etapa, en presencia del componente del polímero formado en la etapa anterior. Preferiblemente, el catalizador usado en la etapa anterior también está presente en la etapa de polimerización posterior. Como alternativa, también es posible añadir cantidades adicionales del mismo catalizador o un catalizador diferente en una etapa de polimerización posterior.

Una posibilidad adecuada de formar un componente de polímero de etileno multimodal es una secuencia de polimerización que comprende una primera etapa de polimerización en un reactor de suspensión, preferiblemente un reactor de circulación, seguida de una etapa de polimerización en un reactor de fase gas, donde se prepara el segundo componente del polímero de etileno en presencia del primer componente ya preparado del polímero de etileno (preparado en el reactor de suspensión).

Un proceso multietapa preferido es el proceso en suspensión-fase gas identificado anteriormente, tal como el desarrollado por Borealis y conocido como la tecnología Borstar[®]. Con respecto a esto, se hace referencia a las solicitudes Europeas EP 0887379 A1 y EP 517868 A1.

En el caso de composiciones multimodales, al menos con respecto a la distribución del peso molecular o MFR, la composición comprende un componente de peso molecular bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW). El componente de LMW y el componente de HMW se elaboran en diferentes etapas en cualquier orden. Preferiblemente, cuando se usa típicamente un catalizador de Ziegler-Natta, la fracción de LMW se produce en la primera etapa y la fracción de HMW se produce en la etapa posterior, en presencia de la fracción de LMW.

Un ejemplo de un método de polimerización secuencial adecuado para preparar composiciones multimodales, incluyendo composiciones bimodales como se ejemplificó previamente, es un proceso que emplea primero un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de circulación, seguido por una segunda polimerización en un reactor de fase gas. Una secuencia de reacción de este tipo proporciona una mezcla de reactor de los diferentes componentes del polímero de etileno para los que pueden ajustarse los valores de los MFR como sabe, en principio, una persona especialista durante las etapas de polimerización secuenciales. Por su puesto, es posible y también contemplable por la presente invención realizar la primera reacción en un reactor de fase gas mientras la segunda polimerización se realiza en un reactor de suspensión, por ejemplo un reactor de circulación. El proceso descrito anteriormente, que comprende al menos dos etapas de polimerización, es ventajoso en vista del hecho que proporciona etapas de reacción controlables fácilmente que posibilitan la preparación de un reactor de mezcla deseado de los componentes del polímero de etileno. Las etapas de polimerización pueden ajustarse, por ejemplo, seleccionando apropiadamente el suministro de monómero, el suministro de hidrógeno, la temperatura, la presión, el tipo y la cantidad del catalizador, para ajustar adecuadamente las propiedades de los productos de polimerización obtenidos, que incluyen particularmente MFR, MW, MWD y contenido de comonómero.

Un proceso de este tipo puede realizarse usando cualquier catalizador adecuado para la preparación de polímeros de etileno, que incluyen un catalizador de un solo sitio, un catalizador de Ziegler-Natta, así como cualquier otro catalizador adecuado, incluyendo metalocenos, no metalocenos y catalizadores basados en cromo. Preferiblemente, el proceso descrito previamente se realiza usando un catalizador de Ziegler-Natta.

ES 2 332 058 T3

Los ejemplos de catalizadores adecuados para preparar polímeros de etileno que se emplearán en la presente invención se describen en el documento EP 0688794 A1. Una alternativa de tales procesos multietapa, de reactores múltiples, es la preparación de un componente del polímero multimodal en un reactor como conoce la persona especialista. Para producir una composición del polímero multimodal, la persona especialista particularmente puede controlar la reacción cambiando las condiciones de polimerización, usando diferentes tipos de catalizadores y usando diferentes suministros de hidrógeno.

Con respecto al proceso en suspensión-fase gas preferido mencionado anteriormente, se puede proporcionar la siguiente información general con respecto a las condiciones del proceso.

Para controlar el peso molecular, la temperatura deber ser de 70°C a 110°C, preferiblemente entre 90°C y 100°C, con una presión en el intervalo de 50 a 90 bar, preferiblemente de 60 a 90 bar, con la opción de añadir de hidrógeno. El producto de la reacción de la polimerización en suspensión, que se realiza preferiblemente en un reactor de circulación, luego se transfiere a un reactor de fase gas posterior, en el que la temperatura preferida está dentro del intervalo de 60°C a 115°C, más preferiblemente de 60°C a 100°C, a una presión dentro del intervalo de 5 a 50 bar, preferiblemente de 15 a 35 bar, igualmente con la opción de adición de hidrógeno para controlar el peso molecular.

El tiempo de permanencia puede variar en las zonas del reactor identificadas anteriormente. En estas realizaciones, el tiempo de permanencia en la reacción en suspensión, por ejemplo el reactor de circulación, está en el intervalo de 0,5 a 5 horas, por ejemplo de 0,5 a 2 horas, mientras que el tiempo de permanencia en el reactor de fase gas generalmente será de 0,5 a 5 horas.

De acuerdo con la presente invención, el polímero de etileno que se empleará para preparar una composición de recubrimiento adecuada particularmente para baja temperatura, puede combinarse con otros aditivos convencionales empleados para dichas composiciones de recubrimiento, tales como estabilizadores (por ejemplo antioxidantes, estabilizadores de UV y de proceso) así como cargas y agentes reforzantes, conocidos por la persona especialista. Tales componentes adicionales, para que la composición de recubrimiento se prepare de acuerdo con las enseñanzas técnicas de la presente invención, pueden emplearse en cantidades adecuadas como conoce la persona especialista, dependiendo particularmente de la aplicación de uso final prevista.

Los aditivos mencionados anteriormente pueden combinarse con el polímero de etileno de una forma usual, particularmente por procesos de mezclas mecánica.

Como se describió anteriormente, la composición de recubrimiento que puede prepararse de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención es adecuada para recubrir sustratos rígidos, elaborados a partir de materiales orgánicos o inorgánicos, tales como metales, aleaciones de metales, cerámicas y materiales poliméricos. Los sustratos pueden, en un principio, formarse en cualquier forma deseada, incluyendo láminas, artículos moldeados, tales como perfiles, así como sustratos huecos, incluyendo tubos, tuberías y mangueras. Preferiblemente, el sustrato rígido se elabora de un metal, tal como hierro, acero, metales nobles, aleaciones de metales y composiciones de metal, y preferiblemente el sustrato tiene particularmente la forma de una tubería, particularmente una tubería de hierro o acero. Particularmente, el sustrato rígido a recubrir es una tubería que se usará para transportar gas natural y/o crudo de petróleo y/o productos derivados del petróleo. Debido a las propiedades a baja temperatura mejoradas, la composición de recubrimiento preparada de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención posibilita una buena protección de dichas tuberías contra las influencias ambientales, particularmente sustancias corrosivas, que incluyen agua, a fin de que pueda mejorarse tanto el tiempo de funcionamiento como la seguridad de las tuberías cuando se pone en práctica la presente invención.

Las composiciones de recubrimiento preparadas de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención son particularmente adecuadas para capas de recubrimiento final para recubrir tuberías de acero, para proporcionar protección a baja temperatura a las tuberías de acero. La presente invención, por consiguiente, puede ponerse en práctica cuando se recubre una tubería de acero de forma usual, lo que implica típicamente un primer recubrimiento de un imprimador, como una capa de imprimador de epoxi que cubre la superficie de acero seguido de la aplicación de una capa de adhesivo, tal como una capa que comprende un agente de acoplamiento, como un polietileno modificado con ácido maleico. Posteriormente, una composición de recubrimiento que comprende el polímero de etileno específico como se define en la presente invención puede recubrirse como una capa de recubrimiento final, para proporcionar la protección deseada. Las condiciones de recubrimiento típicas las conoce una persona especialista, así como el espesor de recubrimiento adecuado. Un ejemplo típico se ejemplifica a continuación.

Las tuberías de acero recubiertas de acuerdo con la enseñanza técnica de la presente invención proporcionan una protección mejorada del material recubierto a temperaturas muy bajas, particularmente debido al suficiente alargamiento a rotura a -45°C como proporciona la presente invención. Contrario a los intentos previos descritos en las secciones de la técnica anterior, que emplean polímeros de etileno que tienen densidades por debajo de 0,937 g/cm³, la presente invención alcanza la resistencia deseada a baja temperatura usando un polímero de etileno que tiene una densidad de 0,939 g/cm³ o mayor. Este es un hallazgo sorprendente en vista de las enseñanzas manifestadas en la técnica anterior para usar polímeros de etileno que tienen densidades más bajas para aplicaciones a baja temperatura.

ES 2 332 058 T3

Ejemplos

Las tuberías de acero giratorias se recubrieron con un imprimador de epoxi en polvo (tal como Scotchkote 226N de 3M) a una velocidad lineal de 10 m/min a una temperatura de 180 a 200°C. Posteriormente, un adhesivo de polietileno injertado con anhídrido de ácido maleico, preparado de acuerdo con la composición 2 en el documento EP 1316598 A1, y la capa de recubrimiento final se co-extruyeron en la capa de epoxi. La co-extrusión se realizó en dos extrusoras de un solo tornillo con temperaturas de boquilla de 220 a 250°C. La capa de imprimador de epoxi tenía un espesor de aproximadamente 100 µm y la capa de adhesivo se recubrió con un espesor de aproximadamente 250 µm. La capa de recubrimiento final se recubrió con un espesor de 3,2 mm. Después del recubrimiento, las tuberías de acero recubiertas se sometieron a un tratamiento con un rodillo de presión de silicona y se enfriaron en una cámara de pulverización de agua para incrementar la adhesión entre las capas de recubrimiento. El alargamiento a rotura a -45°C (tensión a rotura) se determinó para muestras de la estructura de tres capas enfriada. Se determinaron los siguientes resultados.

	1	2	3 (Ref)	4 (Ref)
Buteno (% en peso)	4,0	3,8	3,0	2,8
Densidad (kg/m ³)	939,6	940,0	942,2	943,0
MFR ₂ (g/10 min)	0,48	0,54	0,42	0,53
Tensión a rotura (-45°C)	322	328	216	157

Estos ejemplos demuestran claramente que la presente invención, que usa un polímero de etileno como se define en este documento, posibilita el suministro de las capas de recubrimiento final que proporcionan una protección suficiente a temperaturas muy bajas debido a las mejoras alcanzadas con respecto al alargamiento a rotura a -45°C.

Los polímeros de etileno empleados en los Ejemplos 1 y 2 así como en los Ejemplos 3 y 4, respectivamente, se prepararon usando una secuencia que comprende prepolimerización, polimerización en un reactor de circulación seguido de la polimerización en un reactor de fase gas. El producto obtenido se granuló usando una extrusora y, como aditivo, se le añadió un antioxidante y un estabilizador de proceso. Adicionalmente, el producto se combinó con una mezcla madre con negro de humo de modo que se obtuvo como resultado un contenido de negro de humo del 2,5% en peso. A continuación se proporcionan condiciones de polimerización ejemplares:

Condiciones de polimerización ilustrativas para el polímero de etileno empleado en los Ejemplos 1 y 2

Prepolimerizador

- **Temp:** 70 °C
- **Presión:** 65 bar
- **Catalizador:** 7 g/h
- **Al/Ti:** 15
- **C2:** 1,1 kg/h
- **H2/C3:** 0,1 g/kg
- **C4/C2:** 40 g/kg
- **Propano:** 21 kg/h
- **Agente Antiestático:** 4 ppm

Reactor de circulación

- **Temp:** 95 °C
- **Presión:** 64 bar
- **C2:** 5,5 % en moles
- **H2/C2:** 470 mol/kmol
- **Propano:** 26 kg/h
- **MFR2:** 390 g/10 min
- **Densidad:** 972 kg/m³

Reactor de fase gas

- **Temp:** 82 °C
- **Presión:** 20 bar
- **Pres. parcial de etileno:** 3,2 bar
- **Conc. de propano:** 28 % en moles
- **H2/C2:** 24 mol/kmol
- **C4/C2:** 420 mol/kmol
- **MFR2:** 0,5 g/10 min
- **Densidad:** 939 kg/m³
- **Proporción:** 1/45/54 % en Prepoli/Circulación/GPR

Condiciones de polimerización ilustrativas para el polímero de etileno empleado en los Ejemplos 3 y 4

Prepolimerizador

- **Temp:** 70 °C
- **Presión:** 65 bar
- **Catalizador:** 7 g/h
- **Al/Ti:** 15
- **C2:** 1,1 kg/h
- **H2/C3:** 0,4 g/kg
- **C4/C2:** 0 g/kg
- **Propano:** 21 kg/h
- **Agente Antiestático:** 4 ppm

Reactor de circulación

- **Temp:** 95 °C
- **Presión:** 64 bar
- **C2:** 5,5 % en moles
- **H2/C2:** 470 mol/kmol
- **Propano:** 26 kg/h
- **MFR2:** 400 g/10 min
- **Densidad:** 972 kg/m³

Reactor de fase gas

- **Temp:** 82 °C
- **Presión:** 20 bar
- **Pres. parcial de etileno:** 3,5 bar
- **Conc. de propano:** 28 % en moles
- **H2/C2:** 29 mol/kmol
- **C4/C2:** 310 mol/kmol
- **MFR2:** 0,5 g/10 min
- **Densidad:** 941 kg/m³
- **Proporción:** 1/45/54 % en Prepoli/Circulación/GPR

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un polímero de etileno que comprende unidades repetidas de etileno y unidades repetidas de α -olefina, con una densidad entre 0,937 y 0,945 g/cm³ para preparar composiciones de recubrimiento para aplicaciones a baja temperatura, **caracterizado** por que las unidades repetidas derivadas de α -olefina suponen una cantidad del 3,5 al 4,5% en peso del polímero de etileno, en el que La aplicaciones a baja temperatura se refieren a temperaturas de -45°C o inferiores, en el que la densidad se mide de acuerdo con ISO 1183 D.
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las unidades repetidas de α -olefina se obtienen a partir de α -olefinas C₃-C₁₀.
- 15 3. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el polímero de etileno tiene un MFR de 0,2 a 1,0 g/10 min, determinada de acuerdo con ISO 1183, condición D.
- 20 4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero de etileno es un polímero de etileno multimodal.
5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero de etileno es un polímero de etileno bimodal.
- 25 6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero de etileno es una mezcla elaborada en un reactor.
7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero de etileno comprende unidades obtenidas a partir de 1-buteno como el único comonomero.
- 30 8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero de etileno tiene una densidad de 0,939 a 0,941 g/cm³.
9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero de etileno se combina adicionalmente con aditivos habituales usados en aplicaciones de recubrimiento.

35

40

45

50

55

60

65