

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 360 244**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2007 PCT/US2007/062546**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2007 WO07101047**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2007 E 07757304 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.02.2019 EP 1987097**

(54) Título: **Composiciones de polietileno y tuberías obtenidas a partir de las mismas**

(30) Prioridad:

22.02.2006 US 358959

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
14.06.2019

(73) Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP (100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, US**

(72) Inventor/es:

**KRISHNASWAMY, RAJENDRA K;
YANG, QING;
ROHLFING, DAVID C.;
MCDANIEL, MAX P.;
JAYARATNE, KUMUDINI C. y
FRENCH, JIM E.**

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polietileno y tuberías obtenidas a partir de las mismas

Campo de la invención

La presente divulgación se refiere a composiciones poliméricas y una tubería fabricada a partir de las mismas, más específicamente a composiciones de polietileno para la fabricación de tuberías con calificación de alta presión.

Antecedentes de la invención

Las tuberías poliméricas han sustituido a las tuberías metálicas en muchas aplicaciones tales como el transporte de gas natural y fluidos de alta presión. Las tuberías poliméricas tienen diversas ventajas con respecto a las tuberías metálicas que incluyen peso relativamente ligero, mayor resistencia a la corrosión, no son caras, mayor aislamiento térmico y eléctrico, mayor rigidez, son más duraderas y más fácilmente conformables durante la fabricación. Dichas tuberías están expuestas a numerosas tensiones durante su vida útil que pueden tener como resultado fisuras o roturas cuya reparación resulta costosa, especialmente en situaciones en las que la tubería va por debajo de tierra en una estructura o subterránea. Como tales, puede ser necesario que las tuberías poliméricas cumplan con las normas definidas en la industria dependiendo de su uso deseado. El material polimérico usado en la fabricación de tuberías, con frecuencia, se ha optimizado para proporcionar un objeto de uso final más duradero por ejemplo; se han desarrollado resinas de polietileno de alta densidad para aplicaciones de tuberías.

El polietileno de alta densidad (HDPE) se usa ampliamente en la fabricación de tuberías para el transporte de alta presión de recursos tales como gas natural, debido a su facilidad de procesado y excelente equilibrio entre tenacidad y rigidez frente a fracturas. La densidad de resina polimérica (y por consiguiente la densidad de la tubería resultante) está directamente correlacionada con la capacidad portante de carga (o tensión de diseño) de la tubería, ya que cuanto mayor es la densidad de la resina polimérica mayor es la capacidad portante de carga de la tubería resultante como se describe en el artículo de Rajendra K. Krishnaswamy que lleva por título "Analysis of ductile and brittle failures from creep rupture testing of high-density polyethylene (HDPE) pipes" publicado en 2005 en Polymer; Volumen 46, Número 25; páginas 11664-11672. No obstante, las tuberías para aplicaciones de trasporte de gas a alta presión también deben presentar una resistencia apropiada a la proliferación lenta de fisuras (SCG) ya que ésta constituye el modo más común de fallo de las tuberías durante el uso. En términos generales, el aumento de la densidad de la resina polimérica disminuye la resistencia SCG de la resina y la tubería resultante. Por tanto, es necesario que las resinas HDPE destinadas a aplicaciones de tuberías de alta presión tengan un buen equilibrio entre densidad y resistencia SCG.

El documento WO 2005/108439 describe sistemas de catalizador para la polimerización de olefinas que incluyen un catalizador que comprende cromo y un cocatalizador que comprende un compuesto de ciclopentadienilo (Cp) de metal que no es de transición, sustituido o no sustituido. El catalizador también comprende un soporte de óxido inorgánico.

El documento WO 2005/068550 divulga copolímeros de etileno PE-100 y tuberías formadas a partir de los mismos, que tienen una abrasión de Tabor entre 0,01 y 0,001 gramos perdidos/1000 revoluciones.

Sumario de la invención

La materia objeto de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una curva representativa de deformación-tensión de tracción.

La Figura 2 es un gráfico de la distribución de peso molecular para las muestras de resina polimérica del Ejemplo 1.

La Figura 3 es un gráfico de la relación de estiramiento natural por tracción de la densidad polimérica para las muestras de resina poliméricas del Ejemplo 3.

La Figura 4 es un gráfico de la relación de estiramiento natural en función del límite elástico por tracción para las muestras de resina poliméricas del Ejemplo 3.

Descripción de detallada de la invención

En la presente memoria se divultan composiciones de polietileno (PE), tuberías de PE y métodos de fabricación de las mismas. Dichos métodos pueden comprender la preparación de una composición de PE y la conformación de la composición para dar lugar a una tubería. La composición de PE es como se define en la reivindicación 1.

En una realización, la composición de la invención además comprende: o una relación de estiramiento natural por tracción menor de aproximadamente $25\sigma_y - 130$, donde σ_y es el límite elástico por tracción de la composición; o una temperatura crítica S4 de propagación rápida de fisuras igual o menor de aproximadamente -1 °C para una tubería SDR11 de 8 pulgadas (20,32 cm).

En otra realización de la invención, la composición de la invención además comprende: una temperatura Charpy de transición de ductilidad a fragilidad igual o menor de aproximadamente -25 °C, o una energía de impacto Charpy en probeta entallada con cuchilla a 23 °C mayor de aproximadamente 0,8 Julios de acuerdo con ASTM F2231.

La resina de base de PE es una resina bimodal. En la presente memoria, la "modalidad" de la resina polimérica hace referencia a la forma de su curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de un gráfico de la fracción en peso del polímero, frecuencia, o número como función de su peso molecular. La fracción en peso del polímero hace referencia a la fracción en peso de moléculas de un tamaño concreto. Un polímero que tiene una curva de distribución de peso molecular que muestra un pico individual puede denominarse polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos puede denominarse polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos puede denominarse polímero trimodal. Los polímeros que tienen curvas de distribución de peso molecular que muestran más de un pico pueden denominarse colectivamente resinas o polímeros multimodales.

Una resina polimérica puede tener dos o más componentes que pueden distinguirse uno de otros, por ejemplo en base a su composición individual y/o distribución de peso molecular. Se puede preparar una curva de distribución de peso molecular para cada componente individual de la resina polimérica. Por ejemplo, la curva de distribución de peso molecular para los componentes individuales de la resina polimérica puede mostrar un pico individual y, de este modo, ser unimodal. Las curvas de distribución de peso molecular para los componentes individuales pueden superponerse sobre un diagrama común para formar la curva de distribución de peso para la resina polimérica en su conjunto. Tras dicha superposición, la curva resultante para la resina polimérica es bimodal. Una resina polimérica bimodal muestra dos picos distintos que corresponden a dos componentes individuales de peso molecular diferente. Dicha resina polimérica bimodal puede tener un primer componente que puede caracterizarse generalmente como componente polimérico de peso molecular elevado y un segundo componente que puede caracterizarse generalmente como componente polimérico de peso molecular bajo.

La composición de PE y/o los componentes individuales de la composición de PE pueden comprender un homopolímero, un copolímero o mezclas de los mismos. En una realización, los componentes de la composición de PE pueden ser un copolímero formado por un polímero de etileno con uno o más comonómeros tales como alfa olefinas. En una realización, la composición de PE comprende un componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular elevado (HMW) y un componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular bajo (LMW). El comonómero de componente HMW de la composición de PE puede ser el mismo o diferente del comonómero del componente LMW. Ejemplos de comonómeros apropiados incluyen, sin limitación, hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-peteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-decenio y mezclas de los mismos. En una realización, el comonómero para el componente LMW y el componente HMW de la composición de PE es 1-hexeno.

La distribución de peso molecular (MWD) de la composición de PE puede caracterizarse por la relación de peso molecular medio expresado en peso con respecto a peso molecular medio expresado en número, que también se denomina índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente polidispersidad. El peso molecular medio expresado en número (M_n) es la media común de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculada midiendo el peso molecular de n moléculas poliméricas, sumando los pesos, y dividiendo entre n. El peso molecular medio expresado en peso (M_w) de una composición polimérica se calcula de acuerdo con la ecuación 1:

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

(1)

en la que n_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Todas las medias de peso molecular se expresan en gramos por mol (g/mol). Diversos momentos de MWD incluyen M_n , M_w , M_z y M_v .

En una realización, el componente HMW puede tener un PDI igual o menor de 5,5, alternativamente igual o menor de 5,0, alternativamente igual o menor de 4,5 o alternativamente, igual o menor de 4,0. En una realización, el componente LMW puede tener un PDI igual o menor de 10, alternativamente igual o menor de 8, alternativamente igual o menor de 7 o alternativamente, igual o menor de 6. La composición de PE resultante (es decir, que incluye los componentes LMW y HMW) puede tener un valor de MWD amplio de igual o mayor de 8, alternativamente igual o mayor de 10, o alternativamente mayor o igual de 12.

El índice en estado fundido con carga elevada (HLMI) representa la tasa de flujo de la resina fundida a través de un orificio de 0,0825 pulgadas (0,21 cm) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21.600 gramos a 190 °C como viene determinado de acuerdo con ASTM D 1238. Las composiciones de PE de la presente divulgación tienen un HLMI de 1 g/10 minutos a 30 g/10 minutos, alternativamente de 2 g/10 minutos a 25 g/10 minutos, o alternativamente de 2 g/10 minutos a 20 g/10 minutos.

Las composiciones de PE de la presente divulgación tienen una densidad mayor de 0,952 g/cm³. La densidad hace referencia a la masa por unidad de volumen de polímero y puede determinarse de acuerdo con ASTM D 1505.

De acuerdo con un aspecto de la divulgación, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de bucle de suspensión. Dichos reactores se conocen en la técnica y puede comprender bucles verticales u horizontales.

5 El monómero, el diluyente, el catalizador y opcionalmente cualquier co-monómero se pueden alimentar de forma continua al reactor de bucle cuando tiene lugar la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua a partir de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede lavar abundantemente para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o co-monómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación incluyendo, pero sin limitación, lavado abundante que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por medio de la acción ciclónica en cualquier ciclón o hidrociclón; o separación por medio de fuerza centrífuga.

10 Un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como proceso de formación de partículas), que se conoce bien en la técnica, se divulga, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 3.248.179, 4.501.885, 15 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

20 Los diluyentes apropiados usados en la polimerización en suspensión se conocen bien en la técnica e incluyen, pero sin limitación, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes apropiados incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Pueden tener lugar ciertas reacciones de polimerización de bucle en condiciones en masa donde no se usa diluyente alguno. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 5.455.314.

25 Los reactores de polimerización apropiados de la presente invención pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materias primas, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes de catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor apropiados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de materias primas, preparación y almacenamiento de catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, separación, reciclaje, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de proceso.

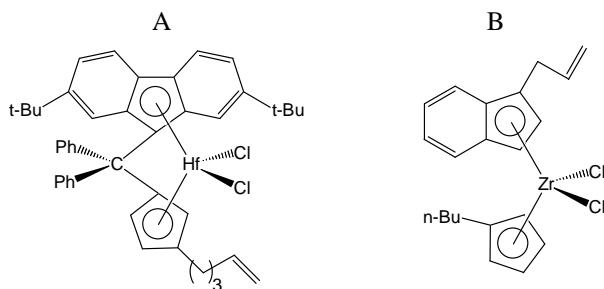
30 Las condiciones que se controlan para la eficiencia de polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión y concentraciones de diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, peso molecular del polímero y distribución de peso molecular. La temperatura de polimerización apropiada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de des-polimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente esta incluye de 60 °C a 280 °C, por ejemplo, y de 70 °C a 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

35 Las presiones apropiadas varían también de acuerdo con el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor de 1000 psig (6,9 MPa). También se pueden operar los reactores de polimerización en la región supercrítica que tiene lugar a presiones y temperaturas generalmente más elevadas. La operación por encima del punto crítico del diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede aportar ventajas.

40 La concentración de diversos reaccionantes se puede controlar para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se forma por medio de la resina y el método de formación de ese producto determinan las propiedades. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, deformación plástica, resistencia a la fractura (proliferación lenta de fisuras e impacto), relajación de tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, estereo-regularidad, ramificación de cadena larga y reología en estado fundido.

45 Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donantes de electrones son importantes en la producción de estas propiedades de resina. Se usa el comonómero para controlar la densidad. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden usar co-catalizadores para alquilar, neutralizar venenos y controlar el peso molecular. Se pueden usar modificadores para controlar las propiedades del producto y la estereo-regularidad que afecta a los donantes de electrones. Además, se minimiza la concentración de venenos debido a que los venenos afectan a las reacciones y propiedades del producto.

50 Los catalizadores se escogen entre compuestos representados por las estructuras químicas A y B con alúmina sulfatada como activador-soporte y con tri-isobutilaluminio (TIBA) como co-catalizador.



- Las composiciones de PE de la presente divulgación y/o la resina de PE de base pueden incluir otros aditivos como se conoce por parte de los expertos en la técnica. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero sin limitación, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizadores, agentes de nucleación, modificadores de superficie, pigmentos, agentes de deslizamiento, agentes anti-formación de bloques, adherentes, coadyuvantes de procesado de polímeros y combinaciones de los mismos. En una realización, la composición de PE comprende negro de carbono. Dichos aditivos se pueden usar de forma singular o en combinación y se pueden incluir en la composición polimérica antes, durante o después de la preparación de las composiciones de PE como se describe en la presente memoria. Las composiciones divulgadas en la presente memoria comprenden menos de 1 por ciento en peso de aditivos no poliméricos. Dichos aditivos se pueden añadir por medio de técnicas conocidas, por ejemplo durante una etapa de extrusión o formación de compuestos tal como durante la formación de pellas o el procesado posterior para dar lugar a al objeto de uso final. Las composiciones de PE como se describen en la presente memoria se pueden conformar para dar lugar a diversos objetos, incluyendo, pero sin limitación, recipientes domésticos, utensilios, productos de película, tambores, tanques de combustibles, tuberías, geomembranas y revestimientos.
- En una realización, la composición de PE de la presente divulgación se fabrica para dar lugar a una tubería por medio de extrusión. La extrusión se refiere a un método de preparación de una tubería polimérica que comprende someter a extrusión el polímero o copolímero en un estado fundido a través de una boquilla para enfriar y formar la tubería polimérica.
- La extrusión de la tubería, en su término más simple, se lleva a cabo transportando las pellas poliméricas sólidas a través de la acción de un husillo rotatorio seguido de compactación y fusión de las pellas a través de la aplicación de calor y fuerzas de cizalladura; la masa fundida homogénea se transporta a continuación hasta la boquilla para formar el perfil deseado final. Para la fabricación de tuberías, la fracción sometida a extrusión (la masa fundida que abandona la boquilla), que tiene forma anular, a continuación se conforma y se enfriá a través de una serie de tanques de enfriamiento con agua y vacío. Existen numerosos tipos de corrientes de alimentación en la extrusión de tuberías. La materia prima polimérica puede ser una resina de polietileno pre-pigmentada o puede ser una mezcla de polietileno natural y concentrado de color (denominada "mezclas de Sal y Pimienta"). En Norteamérica, la materia prima más común para la extrusión de tuberías son las "mezclas de Sal y Pimienta". En Europa y otras zonas del mundo, la materia prima más común para la extrusión de tuberías es la resina de polietileno pre-pigmentada. La materia prima se controla estrechamente para obtener el producto terminado apropiado (tubería) y las especificaciones finales de consumo. En una realización de "mezcla de sal y pimienta", el concentrado de color es una resina de vehículo de polietileno cargada con hasta un 40 por ciento en peso de partículas de negro de carbono; este concentrado se introduce para mantener aproximadamente un 2,5 por ciento en peso de concentración de negro de carbono en la tubería final.
- La corriente de alimentación posteriormente se alimenta en el interior de un dispositivo de extrusión. El sistema de extrusión más común para la producción de tuberías es un dispositivo de extrusión de husillo individual. La finalidad del dispositivo de extrusión es fundir, homogeneizar y transportar las pellas de polietileno. Típicamente, las temperaturas de extrusión varían de 170 °C a 260 °C, dependiendo del diseño de husillo del dispositivo de extrusión y las propiedades de flujo del polietileno.
- El polímero fundido posteriormente se hace pasar a través de una boquilla anular para conformar la masa fundida. El polímero fundido, en forma de anillo, posteriormente se fuerza, con frecuencia, a través de un tanque de conformación al tiempo que se enfriá simultáneamente desde el exterior usando una pulverización de agua. Mientras que el diámetro de la tubería es una consecuencia directa de la boquilla y las dimensiones de la manga de dimensionado, el espesor de la pared de la tubería depende de la separación de la boquilla y también de la velocidad de extracción empleada.
- A continuación, la tubería se enfriá y solidifica con las dimensiones deseadas. El enfriamiento se logra por medio del uso de varios tanques de agua en los cuales se sumerge la tubería exterior en agua o se pulveriza agua sobre el exterior de la misma. La tubería se enfriá desde la superficie exterior hasta la superficie interior. La pared interior y las superficies interiores de la tubería pueden permanecer calientes durante un largo período de tiempo, ya que el polietileno es un pobre conductor térmico. Finalmente, la tubería se imprime y bien se enfriá o bien se corta con la longitud deseada.
- En una realización, la tubería polimérica fabricada a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación muestra propiedades mecánicas mejoradas tales como resistencia a la proliferación lenta de fisuras, menor relación

de estiramiento natural por tracción (NDR), resistencia a la propagación rápida de fisuras y resistencia suficiente para garantizar la designación PE100. La designación PE100 hace referencia a una calificación de presión en la que la tubería tiene un valor mínimo de resistencia requerido (valor extrapolado a 50 años a 20 °C; 97,5 por debajo del límite de predicción) igual o mayor de 10 MPa. Dichas tuberías pueden mostrar propiedades descritas a continuación bien de forma singular o en combinación. Los métodos específicos para determinar estas propiedades se describen con más detalle en la presente memoria.

Cuando se somete una tubería de PE presurizada a impacto intenso e instantáneo, se puede propagar una fisura preexistente o iniciada por consiguiente, en sentido axial, a velocidades mayores de 100 m/s. Dicho evento se denomina Propagación Rápida de Fisuras o RCP. El ensayo de Estado Estacionario a Pequeña Escala (S4) es una norma actual para medir resistencia RCP. En el ensayo S4, las muestras de ensayo tienen una longitud de siete de diámetros y están selladas en ambos extremos y presurizadas con aire. Típicamente, las muestras de ensayo se acondicionan externamente a la temperatura de ensayo, y posteriormente se mueven al mecanismo S4 para el ensayo. Un percutor con borde punzonado impacta en la tubería en un extremo y provoca una fisuración de propagación rápida a través de la sección principal de la misma. A medida que la fisura se propaga, los deflectores de disco internos espaciados a lo largo de la longitud de la tubería evitan la descomposición axial en el sentido de avance de la misma, de forma que la presión en la punta de fisuración es aproximadamente igual a la presión de ensayo durante el todo el transcurso de la proliferación de la fisura. Esto favorece la proliferación de fisuras en estado estacionario. Además, en el ensayo S4, una jaula de contención alrededor de la muestra evita el estallido de la tubería. Esto también limita el modo de fallo a la propagación de fisuras en estado estacionario al tiempo que minimiza la explosión transitoria dúctil. El ensayo S4 detalla y establece los procedimientos que se describen en la norma ISO 13477. El ensayo se puede llevar a cabo a una temperatura fija para determinar la presión crítica (P_c) requerida para mantener RCP. Alternativamente, se puede usar una serie de ensayos a una presión de operación fija/concreta (normalmente de 5 bares) y a diversas temperaturas para medir la temperatura crítica (T_c) para mantener RCP. En términos generales, la temperatura de la tubería debe estar por debajo del límite crítico incluso para iniciar RCP. Una vez que se inicia RCP, la presión dentro de la tubería puede ser superior a un valor crítico para mantener la propagación de fisuras en estado estacionario. Por tanto, para una tubería, T_c S4 baja y P_c S4 elevada contribuyen a minimizar los fallos de RCP.

Cuanto menor sea la temperatura crítica S4 mejor, ya que el resultado es un intervalo más amplio de temperatura de uso final para la tubería. Una tubería fabricada a partir de las composiciones de PE divulgadas en la presente memoria, un diámetro externo nominal de 2 pulgadas (5,1 cm) con una relación de diámetro convencional (SDR = Diámetro Externo/t, en la que t = espesor de pared) de aproximadamente 11, puede tener un valor de temperatura crítica determinado de acuerdo con ISO DIS 13477 (ensayo S4) igual o menor de aproximadamente -10 °C, alternativamente igual o menor de aproximadamente -13 °C, alternativamente igual o menor de aproximadamente -16 °C.

Ha surgido un ensayo modificado de impacto Charpy, denominado Ensayo de Impacto Charpy en Probeta Entallada con Cuchilla, como indicador útil de la resistencia a facturas RCP. Este ensayo Charpy modificado se describe con detalle en ASTM F 2231. Este ensayo implica medir la energía de impacto cuando se hace impactar un péndulo en oscilación contra una placa rectangular moldeada (con una probeta entallada con cuchilla). Este ensayo se puede llevar a cabo a múltiples temperaturas; que permiten la determinación de la temperatura a la cual el modo de fallo cambia de dúctil a frágil. Los resultados del presente ensayo son los siguientes: (i) la energía de impacto (en Julios) a temperatura ambiente y (ii) la temperatura más baja a la cual el fallo es claramente dúctil (rotura de bisagra con una energía de impacto > 0,15 J); por motivos de conveniencia, esta temperatura se denomina T_{db} Charpy. En términos generales, una energía de impacto a temperatura ambiente elevada y una T_{db} Charpy baja garantizan que la tubería tendrá una mejor resistencia RCP.

Las composiciones de PE divulgadas en la presente memoria pueden tener una T_{db} Charpy menor de aproximadamente -15 °C y una energía de impacto a temperatura ambiente mayor de aproximadamente 0,7 J; alternativamente, la T_{db} Charpy puede ser menor de aproximadamente -20 °C y la energía de impacto a temperatura ambiente menor de aproximadamente 0,8 J; o alternativamente, la T_{db} Charpy puede ser menor de aproximadamente -25 °C y la energía de impacto a temperatura ambiente mayor de aproximadamente 0,85 J.

Las tuberías de HDPE usadas para el transporte de gas están bajo presión durante toda la duración de su vida útil. Con frecuencia, las fluctuaciones de presión dan lugar a que la carga sea dinámica. Por tanto, es importante establecer una carga máxima que la tubería pueda soportar sin deformación y daño durante la vida útil esperada (típicamente, muchas décadas). La tensión de diseño y la vida útil en servicio de las tuberías de HDPE se estiman típicamente llevando a cabo ensayos de rotura a temperaturas múltiples. En el presente ensayo (ASTM D 1598), la tubería de interés se somete a determinada presión hidrostática (expresada como tensión de aro) y se registra el tiempo de fallo; el fallo se define como la pérdida continua de presión (fuga) desde dentro de la tubería. Típicamente, se construye un diagrama log-log de tensión de aro de la tubería frente a tiempo de fallo y se extrapola a la vida útil deseada. La correspondiente tensión de aro en la vida útil deseada y la temperatura a partir del diagrama anteriormente mencionado se usan como tensión de diseño (tras la aplicación de un factor de seguridad apropiado) para la aplicación de interés.

Con el fin de predecir la tensión de diseño y la durabilidad de dichas tuberías de presión, se lleva a cabo un ensayo acelerado a temperaturas elevadas. En otras palabras, para una tubería y un nivel de tensión de aro concretos, el fallo tiene lugar en tiempos más cortos al aumentar la temperatura. El procedimiento general para estimar la tensión de diseño y la durabilidad de las tuberías de HDPE requiere datos de fallo de rotura por deformación plástica

dispersados uniformemente en un tiempo de dos años a la temperatura de uso final (normalmente temperatura ambiente) y a dos o tres temperaturas superiores (típicamente dentro del intervalo de 40-80 °C). Posteriormente, se aplican los principios de superposición de tiempo-temperatura a los datos; esto permite extrapolar razonablemente los datos de fallo a temperatura ambiente durante unas pocas décadas.

- 5 La tensión de diseño de una tubería de plástico, con frecuencia, se denomina resistencia hidrostática a largo plazo (LTHS) o resistencia mínima necesaria (MRS). LTHS, estimado usando ASTM D 2837 (norma de Estados Unidos), es la tensión de tracción estimada en la pared de la tubería con orientación de circunferencia que, cuando se aplica simultáneamente, provoca el fallo de la tubería en 100.000 horas. El MRS de una tubería, estimado usando la norma ISO 9080, es el equivalente funcional de LTHS (con una vida útil deseada de 50 años) usado en el ámbito internacional.
- 10 El LTHS y/o MRS de una tubería se usan para certificar tuberías de gas de acuerdo con ASTM D 2513 y/o ISO 4437. En otras palabras, estos valores determinan la carga máxima que dichas tuberías pueden soportar durante su utilización para el transporte de gas natural.

Un valor de MRS (valor extrapolado a 50 años a 20 °C; 97,5 por debajo del límite predictivo (LPL)) mayor de 10,0 MPa corresponde a la calificación de presión PE100. Una calificación de presión PE80 significa un valor de MRS mayor de 8,0 MPa y menor de 10,0 MPa. Basándose en el ensayo de rotura por deformación plástica limitada a 23 °C, 60 °C y 80 °C, se proyecta que el valor de MRS de la tubería (2 pulgadas (5,1 cm) de diámetro externo nominal con un SDR de aproximadamente 11,0) de las composiciones de PE divulgadas en la presente memoria es mayor de 10,0 MPa.

20 La mayoría de los fallos de campo en las aplicaciones de tubería de presión se pueden atribuir a la proliferación lenta de fisuras (SCG). Esto se ha traducido en el desarrollo de muchos ensayos a escala de laboratorio, tales como el Ensayo de Tracción en Probeta Entallada de Borde de Pennsylvania (PENT; ASTM F 1473), para predecir la resistencia a SCG de diversos polietilenos. En el ensayo de PENT, se somete una muestra de ensayo de polietileno a deformación plástica por medio de la aplicación de una carga de tracción constante a 80 °C. La carga aplicada es tal que la tensión inicial es de 2,4 MPa. Se registra y presenta el tiempo hasta el fallo. Un tiempo de fallo más prolongado está correlacionado con mayor resistencia a SCG. En términos generales, el aumento de la densidad de resina reduce el número de fallos PENT. Las composiciones de PE de la presente divulgación muestran tiempos de fallo PENT superiores a 3000 horas, alternativamente mayores de 4000 horas, alternativamente mayores de 5000 horas, alternativamente mayores de 6000 horas, alternativamente mayores de 7000 horas.

30 El tiempo de ensayo PENT se puede acortar simplemente aumentando la carga inicial aplicada con el fin de acelerar el proceso de fractura. Se define PENT de "tensión elevada" como el tiempo de fallo para una carga inicial aplicada de 3,8 MPa (aumentada a partir de 2,4 MPa como se prescribe en ASTM F1473) y una geometría de muestra de ensayo no modificada. Las composiciones de PE de la presente divulgación muestran tiempos de fallo PENT de tensión elevada superiores a 7000 horas. Teniendo en cuenta que la densidad de las composiciones de PE de la presente divulgación es elevada (> 0,952 g/cc), se considera un resultado significativo. Por referencia, todos los polímeros con calificación PE100 disponibles comercialmente, a una densidad menor de 0,951 g/cc, muestran un número de veces de fallo PENT a tensión elevada considerablemente menor de 3000 horas.

40 Debido a que la mayoría de los fallos de campo en las aplicaciones de tubería de presión (transporte de gas) se pueden atribuir a un modo de fractura frágil denominado SCG, con frecuencia se evalúa la resistencia de SCG de la tubería de presión. Un método de evaluación de la resistencia de SCG consiste en la determinación de la relación de estiramiento natural por tracción (NDR de tracción) de la resina. Existe cierta evidencia de que NDR de tracción está directamente relacionado con la resistencia SCG de HDPE, de forma que cuanto menor es NDR de tracción mayor es la resistencia a SCG. Se puede encontrar una descripción de la correlación de SCG con respecto a NDR de tracción en: E. Laurent, *Comprehensive Evaluation of the Long-Term Mechanical Properties of PE100 Resin Meeting the Requirements of Modern Installation Techniques*, Plastic Pipes XI Proceedings of the International Conference, Woodhead Publishing Limited (2001); y en un artículo de L. Hubert, et al publicado en 2002 en Journal of Applied Polymer Science Volumen 84 página 2308.

50 Se determina NDR de tracción llevando a cabo experimentos convencionales de deformación-tensión por tracción sobre muestras de ensayo con forma de hueso de perro a una tasa de deformación de 51 mm/minuto de acuerdo con ASTM D638. En referencia a la Figura 1, se muestra una curva de deformación-tensión representativa en la que se presenta la deformación en porcentaje y la tensión se expresa como fuerza o carga (en libras fuerza). Los puntos de inflexión 20, 40, 50 y 60 marcan los puntos en los cuales tienen lugar las transformaciones de comportamiento del material. Inicialmente, en condiciones de baja deformación, se aprecia una región lineal 10. En esta región lineal, el material 10 experimenta una tensión (F) directamente proporcional a la deformación aplicada (u) y el comportamiento del material se puede aproximar por medio de la ley de Hooke (ecuación 2), con la constante de proporcionalidad siendo el módulo elástico o módulo de Young indicado por Y:

55 $F = Yu$ (2)

También, en la región lineal 10, el comportamiento de deformación es aproximadamente elástico, es decir, la deformación del material vuelve a cero cuando se retira la carga aplicada. La tensión en el punto en el que el comportamiento del material varía de elástico a plástico se conoce como límite elástico. La aplicación de una carga más allá del límite de elasticidad 20, tiene como resultado la deformación permanente del material (o plástica).

Generalmente, el límite de elasticidad 20 de polietileno es evidente como máximo en las trazas de carga-deformación tal y como se muestra en la Figura 1. Más allá del límite de elasticidad, a medida que se estira la muestra de forma continua, el material fuera de la región del cuello en la muestra de ensayo de hueso de perro se extrae al interior del cuello; la carga no cambia mucho durante este proceso de extracción y formación del cuello. El proceso de extracción/formación del cuello continúa hasta que la muestra encuentra "deformación-endurecimiento" o el punto 50 de la Figura 1. La aparición de la deformación-endurecimiento simplemente significa que cualquier deformación de la muestra de ensayo requiere un aporte de energía considerablemente mayor. Esto es evidente en un aumento drástico y sustancial de la carga de la Figura 1. En otras palabras, la aparición del endurecimiento por deformación 50 marca un período 90 en el que se requiere más tensión para lograr una deformación concreta que la que se observa en la 10 región previa de la curva. La deformación en porcentaje al comienzo de la deformación-endurecimiento se define como NDR de tracción. La aplicación continuada de carga al material tiene como resultado prácticamente la fractura del material a la tensión de rotura y el límite de deformación 60.

Algunos polímeros no exhiben un comportamiento distinto de deformación-endurecimiento que se muestra en la Figura 1. Por tanto, con el fin de definir un NDR de tracción, en primer lugar es necesario cumplir el siguiente criterio: la 15 tensión de tracción hasta rotura es de al menos un 10 % más elevada que el límite elástico por tracción ($\sigma_{brk} > 1,10 * \sigma_y$). Los valores de NDR de tracción presentados en la presente solicitud son la media de al menos cinco mediciones.

Las composiciones de PE de la presente divulgación tienen un NDR de tracción reducido en comparación con las 20 composiciones de PE convencionales. Las composiciones de PE convencionales incluyen cualquier composición de PE usada para fabricar una tubería de calificación de alta presión, tal como las usadas en la producción de tuberías de diseño PE80 o PE100. Los ejemplos de dichas composiciones de PE convencionales incluyen sin limitación polietileno de alta densidad CONTINUUM DGDA 2490-BK que es una resina de tubería de presión calificada como PE100 bimodal comercialmente disponible en Dow Chemical Company o polietileno de alta densidad MARFLEX® HHM TR-480X que es una resina de tubería de presión calificada como PE-80 comercialmente disponible en Chevron Phillips Chemical Company, LP.

25 Las composiciones de PE de la presente divulgación tienen un NDR de tracción de menos de aproximadamente 14167 ρ - 12958, en la que ρ es la densidad del polímero. En dicha realización, el NDR de tracción se expresa en porcentaje de deformación y se determina de acuerdo con ASTM D 638 y la densidad del polímero está en unidades de g/cc y se determina de acuerdo con ASTM D 1505. Las composiciones de PE de la presente divulgación pueden 30 mostrar un valor de NDR de tracción, a un valor elevado densidad de polímero, igual o menor que una composición de PE convencional.

En otra realización, las composiciones de PE de la presente divulgación tienen además un NDR de tracción de menos 35 de aproximadamente 25 σ_y - 130, donde σ_y es el límite de elasticidad de la composición. En dicha realización, el NDR de tracción se expresa en porcentaje de deformación y se determina de acuerdo con ASTM D 638 y el límite de elasticidad está en unidades de MPa y se determina de acuerdo con ASTM D638. Las composiciones de PE de la presente divulgación pueden mostrar un valor de NDR de tracción, a un valor de límite de elasticidad elevado, equivalente o inferior al de la composición de PE convencional.

Ejemplos

Habiendo descrito generalmente la invención, los siguientes ejemplos se proporcionan como realizaciones particulares 40 de la invención y para demostrar la práctica y las ventajas de la misma. Se comprende que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que limiten la memoria descriptiva de las reivindicaciones en modo alguno.

Ejemplo 1

Se impregnó alúmina A, de W.R. Grace Company, hasta humedad incipiente con una disolución acuosa de sulfato de amonio. Típicamente, la alúmina tuvo un área superficial de aproximadamente 330 m²/gramo y un volumen de poros de 45 aproximadamente 1,3 cc/gramo. La cantidad de sulfato de amonio usada fue igual a un 20 % de la alúmina de partida. El volumen de agua usado para disolver el sulfato de amonio se calculó a partir del volumen total de poros de la muestra de partida (es decir, 2,6 ml de agua por cada gramo de alúmina objeto de tratamiento). De este modo, se empleó una disolución de aproximadamente 0,08 gramos de sulfato de amonio por ml de agua. La arena húmeda resultante se secó en un horno de vacío durante la noche a 120 °C, y posteriormente se tamizó a través de una malla metálica 35. Finalmente, se activó el material en una corriente de fluidización de aire seco a 550 °C durante 3 horas, en el caso de muestras a escala experimental, o 6 horas, para las muestras de planta piloto más grande. Posteriormente, se almacenaron las muestras bajo nitrógeno.

55 Las composiciones de la Tabla 1 de la presente divulgación se produjeron en un reactor de bucle de suspensión de 27,3 galones (103,3 l). La polimerización se llevó a cabo en condiciones de proceso de formación continua de partículas en un reactor de bucle poniendo en contacto un catalizador de metalloceno en isobutano, trialquilaluminio, y un activador sólido en un autoclave agitado de 0,5 l con salida continua al reactor de bucle.

El pre-contacto se llevó a cabo de la siguiente forma. Se alimentaron una disolución de trialquilaluminio y un catalizador de metalloceno como corrientes separadas en un punto aguas arriba del autoclave donde tuvo el lugar el contacto mutuo. Se lavó el activador sólido con isobutano en un punto entre el punto anteriormente mencionado y el autoclave, produciéndose el contacto de la mezcla trialquilaluminio/metallocenos justo antes de entrar en el autoclave. El lavado de isobutano usado para transportar el activador sólido al interior del autoclave se ajustó a una tasa que tuvo como resultado un tiempo de residencia de aproximadamente 14-16 minutos en el autoclave. Posteriormente, el flujo total procedente del autoclave penetró en el reactor de bucle.

El etileno usado fue un etileno de calidad de polimerización (obtenido en Union Carbide Corporation), que se purificó a través de una columna de alúmina activada a 250 °C (482 °F) en nitrógeno. El 1-hexeno usado fue 1-hexeno de calidad de polimerización (obtenido en Chevron Chemicals Company) que se purificó por medio de purga de nitrógeno y se almacenó sobre un tamiz molecular 13-X activado a 250 °C (482 °F) en nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle, de 15,2 cm de diámetro, lleno de líquido, que tenía un volumen de 27,3 galones (103,3 litros). Se usó isobutano líquido como diluyente. Se añadió algo de hidrógeno para regular el peso molecular del componente de bajo peso molecular del producto polimérico. El isobutano fue isobutano de calidad de polimerización (obtenido en ConocoPhillips Company, Borger, Texas) que se purificó de forma adicional por medio de destilación y posteriormente se hizo pasar a través de una columna de alúmina activada a 250 °C (482 °F) en nitrógeno.

Las condiciones de reacción incluyeron una presión de aproximadamente 580 psi (4 MPa) y una temperatura de aproximadamente 95 °C (203 °F) como se indica en la Tabla 1. De igual forma, se operó el reactor para tener un tiempo de residencia de aproximadamente 1,1 horas. Se añadió el activador sólido a través de un dispositivo de alimentación circulante de bola-cuello de 0,35 ml y se alimentó a un autoclave de 0,5 litros como se ha descrito anteriormente. Las concentraciones de metalloceno en el reactor estuvieron dentro de un intervalo de aproximadamente 3,27 a 3,58 partes por millón (ppm) de diluyente en el reactor de polimerización. Se retiró el polímero del reactor a una tasa de aproximadamente 22 libras (9,98 kg) por hora y se recuperó en una cámara de lavado. Se usó un dispositivo de secado Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno a aproximadamente 60-80 °C (140-176 °F).

Se añadió el cocatalizador (TIBA) en una concentración dentro del intervalo de aproximadamente 110 a 210 partes por millón de diluyente en el reactor de polimerización. Para evitar la acumulación estática del reactor, normalmente se añade una pequeña cantidad (menos de 5 ppm, en peso, de diluyente) de mejorador de conductividad STADIS 450, que es un agente antiestático comercialmente disponible en Octelstarreon LLC. Los sistemas de catalizador se describieron previamente y están representados por las Estructuras A y B.

30

Tabla 1

N.º Ensayo	1	2	3	4
Activador-Soporte	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada	Alúmina Sulfatada
Metalloceno	A + B	A + B	A + B	A + B
Metalloceno al Reactor (ppm)	2,51 + 1,07	2,25 + 1,02	2,37 + 1,06	2,51 + 1,05
Tiempo de Residencia en el Autoclave (minutos)	15,57	14,68	14,37	14,17
Tipo de Cocatalizador	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Cocatalizador (precontacto + reactor) (ppm)	20,02 + 181,48	19 + 168,5	20,02 + 174,5	19,69 + 89,5
Temp Rx (°C)	95	95	95	95
Etileno (% en moles)	15,15	13,93	14,42	15,12
H ₂ (mlb/h) (mkg/h)	6 (2,72)	8 (3,63)	8 (3,63)	8 (3,63)
C2= Tasa de alimentación (lb/h) (kg/h)	29,61 (13,43)	29,59 (13,42)	29,53 (13,39)	29,6 (13,42)
1- Tasa de alimentación de hexeno (lb/h) (kg/h)	0,56 (0,25)	0,61 (0,28)	0,61 (0,28)	0,61 (0,28)
Caudal Total iC4 (lb/h) (kg/h)	59,3 (26,9)	61,48 (27,88)	60,1 (27,26)	60,07 (27,24)
Conc. Sólidos % en peso	24,63	24,22	24,23	24,3

N.º Ensayo	1	2	3	4
Producción de Polímero (lb/h) (kg/h)	22,48 (10,19)	22,67 (10,28)	22,33 (10,13)	22,42 (10,17)
Densidad (pellás) (g/cc)	0,954	0,951	0,952	0,953
Mw/ 1000	346	279	278	286
Mw/Mn	30,5	35,1	31,4	33,4

Ejemplo 2

Se determinó la MWD de fracción en peso diferencial para las composiciones de PE preparadas en las condiciones especificadas en la Tabla 1 y mostradas en la Figura 2, respectivamente. Las figuras muestran que las composiciones de PE resultantes tienen dos picos que corresponden a una composición de PE bimodal.

Ejemplo 3

Las propiedades mecánicas seleccionadas de las composiciones de PE de la presente divulgación (Tabla 1) junto con las resinas de HDPE de calidad de tubería de presión disponibles comercialmente se muestran en la Tabla 2. Se determinó el NDR de tracción de las composiciones de PE de la presente divulgación como función de su densidad, límite de elasticidad y HLM. En todos los casos, los ensayos de tracción de las composiciones de PE (moldeadas por compresión por medio de enfriamiento lento a partir del estado fundido) se llevaron a cabo usando muestras de ensayo de ASTM Tipo IV cortadas con troquel usando un dispositivo de ensayo de tracción Instron. Se llevaron a cabo los ensayos a temperatura ambiente de acuerdo con ADTM D 638-00 usando una velocidad de cruceta de 51 mm/minuto.

Tabla 2

ID de resina	Densidad (g/cc)	Límite Elástico por Tracción (MPa)	Tensión de Rotura por Tracción (MPa)	NDR de tracción (Porcentaje de deformación)	Energía de Impacto Charpy @ 23 °C (J)	T _{db} Charpy (°C)	PENT (h)	PENT a tensión elevada (h)
TR480X	0,943	22,9	31,0	569,9				
HiD9346	0,946	23,7	31,8	617,1	0,34	-20	~1040	~450
H516	0,950	25,5	40,0	549,1	1,90	-35	~ 3000	~500
DOW2490	0,949	25,8	37,1	531,0	1,70	-35	~ 5000	~2200
Ensayo de la Invención 1	0,954	27,0	32,3	512,4	1,28	-35	> 7000	> 7000
Ensayo de referencia 2	0,951	26,3	36,3	483,1	1,33	-35	> 7000	> 7000
Ensayo de referencia 3	0,952	26,5	37,7	493,1	1,20	-35	> 7000	> 7000
Ensayo de la Invención 4	0,953	27,1	34,1	507,3	1,08	-30	> 7000	> 7000

Las composiciones de la presente divulgación (Tabla 1) se indican como "polímero de la invención" en las Figuras 3 y 4. Estas composiciones de PE se comparan con otras resinas usadas en la fabricación de tubería de polímero con calificación de alta presión que son: resinas bimodales PBTB, una serie de resinas de desarrollo de polietileno bimodal usadas para fabricar tuberías con calificación PE100 que se divulgán en la Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 7.625.982 titulada "Multimodal Polyethylene Compositions and Pipe made from Same"; polietileno de alta densidad MARFLEX® HHM TR-480X y polietileno de alta densidad MARLEX® 9346 que son resinas de tubería con calificación de presión PE80 disponibles comercialmente en Chevron Phillips Chemical; H524 y H525 son HDPE de desarrollo de Chevron Phillips Chemical que son resinas de tubería de calificación de presión PE100 PE80 respectivamente; compuesto de polietileno de alta densidad MARLEX® H516B que es una resina de tubería de calificación de presión bimodal PE100 comercialmente disponible en Chevron Phillips Chemical; polietileno de alta densidad CONTINUUM DGDA 2490-BK que es una resina de tubería de calificación de presión PE100 bimodal comercialmente disponible en

Dow Chemical Company; HDPE XT10N que es una resina de tubería bimodal de peso molecular elevado comercialmente disponible en TOTAL Petrochemicals Inc.; y tubería de calificación PE100 de polietileno de alta densidad ELTEX TUB121N3000 que es una resina de polietileno comercialmente disponible en BP Solvay.

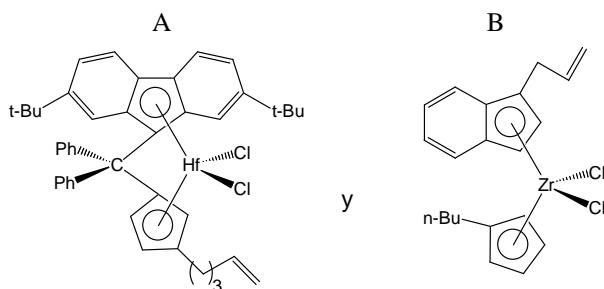
- 5 Se representa el NDR de tracción de las resinas en función de la densidad de resina, Figura 3, y, como función del límite elástico de resina, Figura 4. En las Figuras 3 y 4, el NDR de tracción cuando se representa como función de la densidad y el límite elástico muestra tres grupos de datos. El primer grupo comprende polietileno de alta densidad MARFLEX® HHM TR-480X, polietileno de alta densidad MARLEX® 9346 y H525 que muestra la menor resistencia SCG y por consiguiente el NDR de tracción más elevado en comparación con otras resinas sometidas a ensayo. Este resultado no fue sorprendente considerando que el Grupo 1 consiste en calidades de resinas PE80 de rendimiento medio. El segundo grupo comprende resinas bimodales PBT, H524 un HDPE de desarrollo de Chevron Phillips Chemical, un compuesto de polietileno de alta densidad MARLEX® H516B, un polietileno de alta densidad CONTINUUM DGDA 2490-BK, una tubería de polietileno de alta densidad HDPE XT10N y ELTEX TUB121N3000. El Grupo 2 es una colección de resinas de PE100 que muestran excelente resistencia SCG. De hecho, el Grupo 2 comprende los mejores rendimientos en términos de resistencia SCG entre todas las resinas de tubería de presión comercialmente disponibles. No obstante, el tercer grupo que consiste en las composiciones de PE de la presente divulgación e indicado por "polímero de la invención" muestra resistencia SCG que presenta el NDR de tracción más bajo, para unas densidades concretas y un límite elástico que las convierte en considerablemente superiores, en términos de resistencia de SCG, con respecto a las resinas de PE100 de alto rendimiento del Grupo 2.
- 10
- 15
- 20 Sin elaboración adicional, se piensa que el experto en la técnica puede, usando la descripción de la presente memoria, utilizar la presente invención en su alcance más completo.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición polimérica de polietileno bimodal que comprende:

- (a) una densidad mayor de 0,952 g/cc;
- (b) un índice en estado fundido con carga elevada, determinado de acuerdo con ASTM D1238, de 1g/10 minutos a 30 g/10 minutos; y
- (c) una relación de estiramiento natural por tracción, determinado de acuerdo con ASTM D638, menor de aproximadamente $14167\rho - 12958$, donde ρ es la densidad (g/cc) de la composición.

en la que la relación de estiramiento natural por tracción es el porcentaje de deformación al comienzo de la deformación-endurecimiento y en la que la composición comprende una tensión por tracción hasta rotura igual o mayor de 1,10 veces el límite elástico por tracción de la composición, y en la que la composición tiene un tiempo de falla de PENT superior a 7000 horas, en el que PENT se determina de acuerdo con ASTM F1473, donde la carga inicial aplicada es de 3,8 MPa, en la que la composición comprende menos de un 1 por ciento en peso de aditivos totales no poliméricos y la que la composición se produce usando una composición de catalizador que comprende



15 con alúmina sulfatada como activador-soporte y con tri-isobutilaluminio como co-catalizador.

2.- La composición de la reivindicación 1 que comprende un copolímero de etileno y un comonómero de alfa olefina.

3.- La composición de la reivindicación 2, en la que el comonómero de alfa-olefina comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-decen o combinaciones de los mismos.

20 4.- La composición de la reivindicación 1 que además comprende una relación de estiramiento natural por tracción menor de aproximadamente $25\sigma_y - 130$, donde σ_y es el límite elástico por tracción de la composición o una temperatura crítica S4 de propagación rápida de fisuras igual o menor de aproximadamente -1 °C para una tubería SDR11 de 8 pulgadas (20,32 cm).

25 5.- La composición de la reivindicación 1 que además comprende una temperatura Charpy de transición de ductilidad a fragilidad igual o menor de aproximadamente -25 °C, o una energía de impacto Charpy en probeta entallada con cuchilla a 23 °C mayor de aproximadamente 0,8 Julios de acuerdo con ASTM F2231.

6.- La composición de la reivindicación 1, en la que el índice en estado fundido con carga elevada es de 2 g/10 minutos a 25 g/10 minutos.

7.- Una tubería fabricada a partir de la composición de la reivindicación 1.

Figura 1

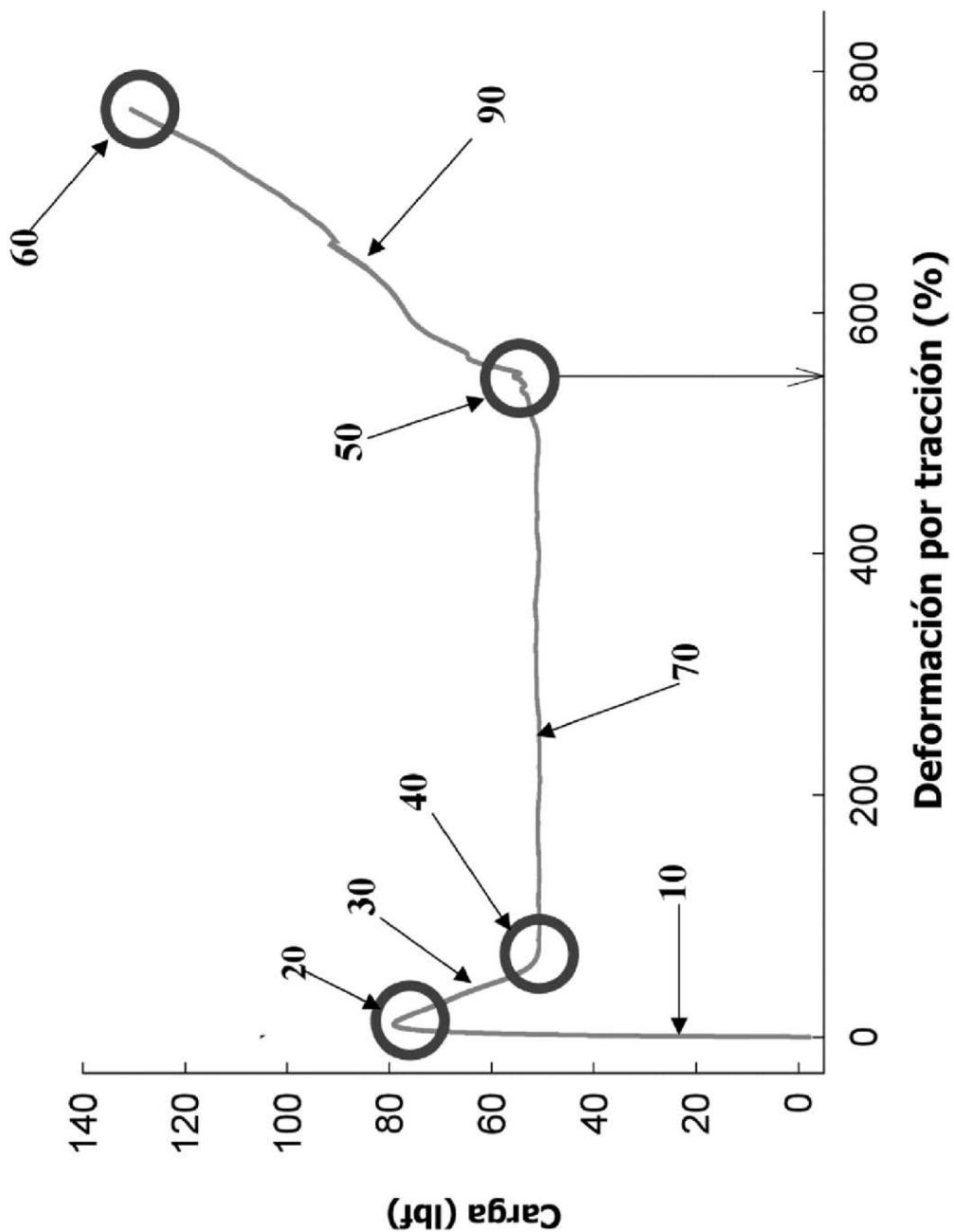


Figura 2

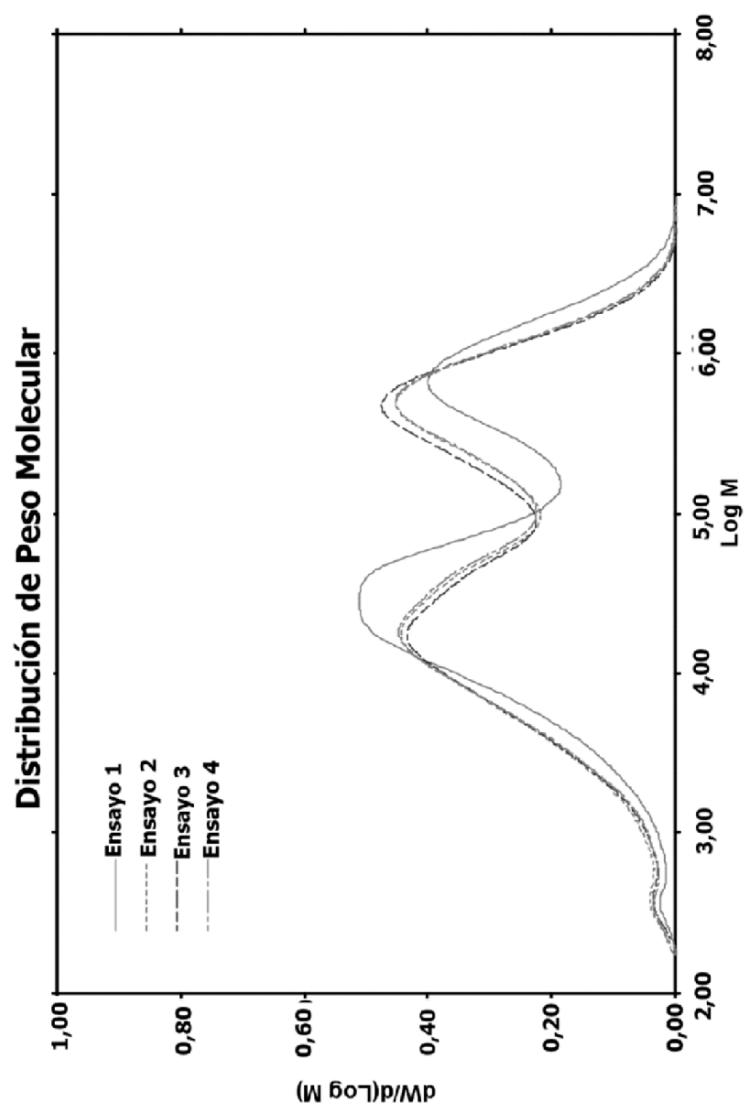
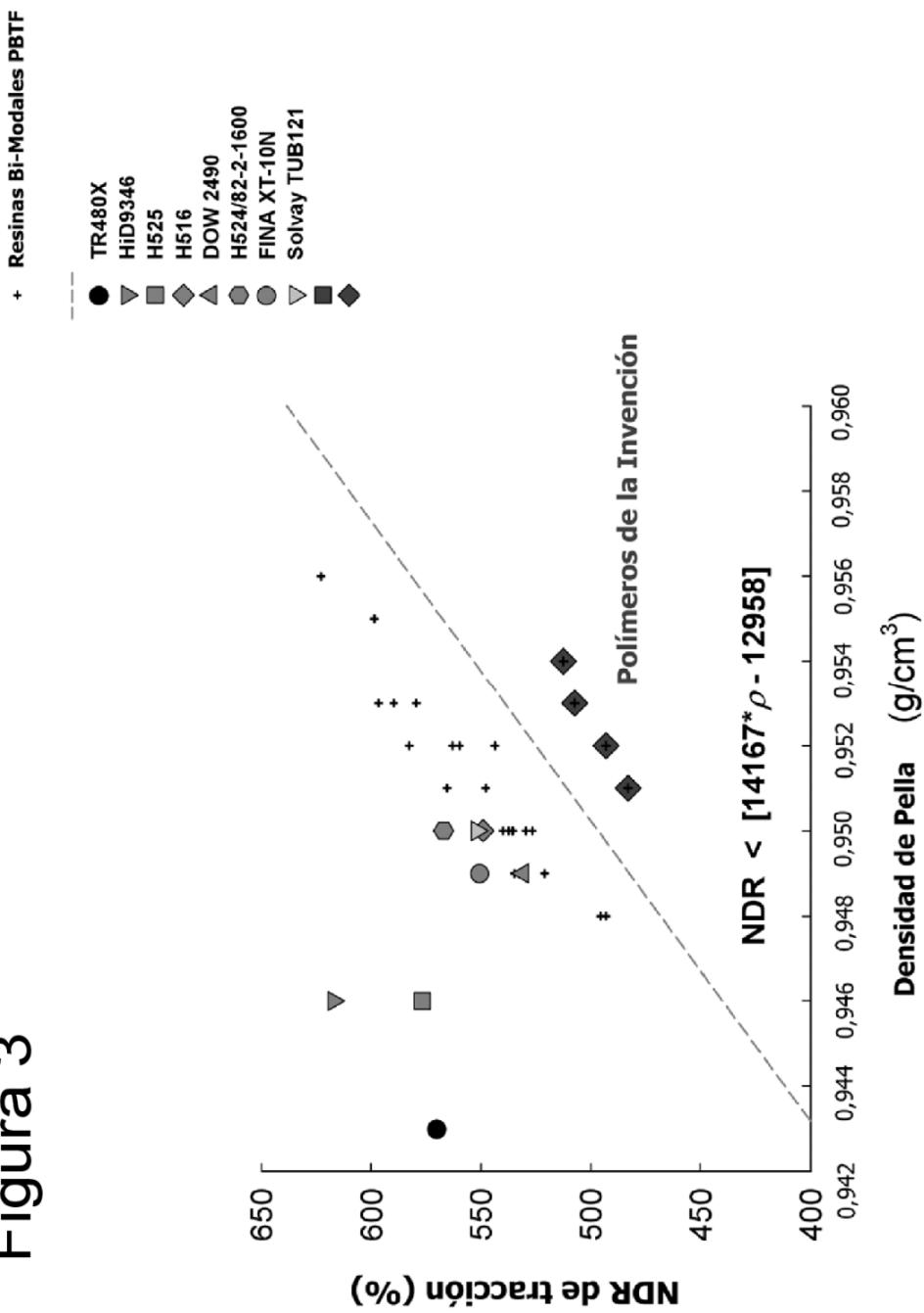


Figura 3

ES 2 360 244 T5

