



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 880**

51 Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08804998 .6**
96 Fecha de presentación : **02.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2203508**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54 Título: **Tubos coloreados para transportar agua que contiene un desinfectante.**

30 Prioridad: **25.10.2007 EP 07119277**
29.11.2007 EP 07121864

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.05.2011

73 Titular/es:
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, Feluy, BE

72 Inventor/es: **Belloir, Pierre y**
Bertrand, Christine

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 880 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

Tubos coloreados para transportar agua que contiene un desinfectante.

La invención se refiere a la preparación de resinas para tubos coloreados de polietileno, adecuados para transportar agua fría y/o caliente que contiene un desinfectante.

5 Frecuentemente, para preparar tubos que son adecuados para transportar fluidos tales como líquidos o gases se usan materiales polímeros. El fluido se puede presurizar y su temperatura puede estar en el intervalo entre 0 y 90°C. Usualmente estos tubos se fabricaban de polietileno de densidad media o alta, monomodal o multimodal.

Por ejemplo, el documento WO 00/01765 da a conocer el uso de una resina de polietileno multimodal que tiene una densidad de 0,930 a 0,965 g/cm³ y un MI5 de 0,2 a 1,2 dg/min para transportar agua fría a presión.

10 El transporte de agua caliente requiere otros tipos de resina diferentes del polietileno convencional dado que la vida en servicio de un tubo de polietileno típico disminuye en aproximadamente 50% cuando la temperatura del fluido transportado aumenta 10°C y es susceptible de agrietamiento por tensión a elevada temperatura.

15 Se han dado a conocer varias resinas multimodales para el transporte de fluidos calientes. Por ejemplo, el documento EP-A-1448702 desvela una resina de polietileno útil para fabricar tubos para agua caliente. Esa resina de polietileno es multimodal con una fracción de alto peso molecular que tiene una densidad de como mínimo 0,920 g/cm³ y una fracción de bajo peso molecular. Su densidad es de entre 0,921 y 0,950 g/cm³. Su vida hasta la rotura a una temperatura de 95°C y una presión de 3,6 MPa es de como mínimo 165 h y su módulo de elasticidad es como máximo 900 MPa.

20 El documento EP-A-1425344 da a conocer también una resina de polietileno multimodal que se puede usar para tubos para agua caliente. Tiene una densidad de aproximadamente 0,925 a 0,950 g/cm³ y un MI2 de 0,1 a 5 dg/min. Comprende una fracción de alto peso molecular que tiene una densidad de 0,910 a 0,935 g/cm³ y un MI2 de como máximo 1 dg/min y una fracción de bajo peso molecular que tiene una densidad de 0,945 a 0,965 g/cm³ y un MI2 de 2 a 200 dg/min.

25 El agua para uso doméstico también transporta desinfectantes, La vida en servicio de los tubos preparados con las resinas de polietileno de la técnica anterior disminuía sustancialmente por la adición de desinfectantes.

También se han usado resinas de polietileno reticulado para mejorar el comportamiento de los tubos. Las reticulaciones se conseguía químicamente con silano o peróxidos o físicamente por irradiación.

30 El documento WO 2005/056657 da a conocer el uso de resina de polietileno de alta densidad que comprende una combinación de como mínimo dos aditivos antioxidantes para preparar tubos para el transporte de agua que contiene cloro.

Hay así necesidad de tubos de polietileno coloreado que sean adecuados para fabricar tubos para transportar agua fría o caliente que contiene tal compuesto químico agresivo, que no requieran la adición de combinaciones específicas de antioxidantes.

35 Es un objetivo de la presente invención preparar resinas de polietileno coloreadas adecuadas para fabricar tubos para el transporte de agua caliente o fría que contenga un desinfectante.

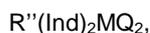
Es también un objetivo de la presente invención preparar resinas para tubos coloreados de polietileno que tengan buenas propiedades mecánicas.

Es otro objetivo de la presente invención fabricar resinas para tubos de polietileno coloreados que se puedan procesar fácilmente.

40 La presente invención alcanza al menos parcialmente uno cualquiera de estos objetivos.

45 El tubo de la presente invención se prepara a partir de una resina de polietileno bimodal o multimodal producida con dos o más sistemas de catalizadores de sitio individual en un reactor único, o con un sistema de catalizador de sitio individual en dos reactores conectados en serie, en el que al menos uno de los sistemas de catalizador de sitio individual es un sistema de catalizador de metaloceno que comprende un componente catalizador bisindenilo o uno tetrahidroindenilo de fórmula R''(Ind)₂MQ₂, en la que Ind es un grupo indenilo o tetrahidroindenilo sustituido o no sustituido, R'' es un puente estructural que imparte estereorrigidez al complejo, M es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica y Q es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno. La resina de polietileno comprende además pigmentos azules y un aditivo anti-UV.

50 El sistema de catalizador comprende un componente metaloceno y, más preferiblemente, comprende un componente catalizador de bisindenilo o bistetrahidroindenilo descrito por la fórmula general



en la que Ind es un grupo indenilo o tetrahidroindenilo sustituido o no sustituido, R'' es un puente estructural que imparte estereorrigidez al complejo, M es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica y Q es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno.

Si Ind es un grupo indenilo, preferiblemente no está sustituido o está sustituido en la posición 4 con un sustituyente voluminoso y en la posición 2 con un sustituyente pequeño. El sustituyente voluminoso es como mínimo tan voluminoso como t-butilo. Un sustituyente pequeño preferiblemente es metilo.

Si Ind es un grupo tetrahidroindenilo, preferiblemente es no sustituido.

5 Preferiblemente, M es Ti o Zr, más preferiblemente Zr.

Cada Q es selecciona preferiblemente entre arilo, alquilo, alquenilo, alquilarilo o arilalquilo que tiene como máximo 6 átomos de carbono, o halógeno. Más preferiblemente, ambos Q son iguales y son cloro.

10 El puente estructural R" se selecciona entre un radical alquileo C₁₋₄, un radical dialquilgermanio o silicio o silaxano, o un radical alquifosfina o amina, puente que está sustituido o no sustituido. Preferiblemente, es etileno, isopropileno, dimetilsililo o difenilo.

Los componentes catalizadores más preferidos son dicloruro de etilen-bistetrahidroindenilzirconio y dicloruro de etilenbis(4-fenil-2-metil-indenilo)zirconio. El componente catalizador metaloceno usado en la presente invención se puede preparar por cualquier procedimiento conocido. Se describe un procedimiento de preparación preferido en J. Organomet. Chem. 288, 63-67 (1985).

15 El sistema catalizador comprende también un agente activante que tiene acción ionizante y opcionalmente un soporte inerte. Preferiblemente, el agente activante se selecciona entre un aluminóxano o un compuesto que contiene boro y el soporte se selecciona preferiblemente entre óxidos minerales, más preferiblemente sílice. Alternativamente, el agente activante es un soporte activante fluorado.

20 La resina de polietileno que se puede usar en la presente invención es de modelo bimodal o multimodal y se prepara por cualquier procedimiento conocidos en la técnica. Preferiblemente, su densidad está en el intervalo de 0,915 a 0,965 g/cm³.

La resina de polietileno es una resina bimodal o multimodal preparada en dos o más reactores de lazo conectados en serie. Comprende una fracción de alto peso molecular (HMW), de baja densidad y una fracción de bajo peso molecular (LMW), de alta densidad.

25 La fracción de alto peso molecular, de baja densidad, tiene una densidad de como mínimo 0,908 g/cm³, preferiblemente de como mínimo 0,912 g/cm³ y, como máximo, de 0,928 g/cm³, más preferiblemente de como máximo 0,926 g/cm³. Muy preferiblemente, es de aproximadamente 0,922 g/cm³. Tiene un índice de fusión a alta carga (HLMI) de como mínimo 2 dg/min, más preferiblemente de como mínimo 5 dg/min y, muy preferiblemente, de como mínimo 7 dg/min, de como máximo de 12 dg/min, más preferiblemente de como máximo 10 dg/min. Muy preferiblemente, es de 8 a 9 dg/min. El índice de fusión MI2 es de 0,05 a 2 dg/min, más preferiblemente de 0,1 a 0,5 dg/min y, muy preferiblemente, es de aproximadamente 0,2 dg/min.

30 La fracción de bajo peso molecular, alta densidad, tiene una densidad de como mínimo 0,930 g/cm³, más preferiblemente de como mínimo 0,975 g/cm³, más preferiblemente de como mínimo 0,962 g/cm³. Muy preferiblemente es de aproximadamente 0,945 a 0,955 g/cm³. Tiene un índice de fusión MI2 de como mínimo 0,5 dg/min, más preferiblemente de como mínimo 1 dg/min y como máximo de 10 dg/min, más preferiblemente de como máximo 6 dg/min. Muy preferiblemente, es de 2 a 3 dg/min.

35 La resina final comprende de 50 a 60% en peso de la fracción HMW, preferiblemente de 50 a 55% en peso, más preferiblemente de 52 a 53% en peso, y de 40 a 50% en peso de la fracción LMW, preferiblemente de 45 a 50% en peso y, muy preferiblemente, de 47 a 48% en peso. Tiene una distribución del peso molecular ancha o multimodal de 2 a 5, una densidad de 0,930 a 0,949 g/cm³ y un índice de fusión MI2 de 0,3 a 1 dg/min. La resina de polietileno más preferida de acuerdo con la presente invención tiene una densidad de aproximadamente 0,935 g/cm³, un índice de fusión MI2 de 0,6 dg/min y una polidispersión de aproximadamente 3.

40 La distribución del peso molecular queda totalmente descrita por el índice de polidispersión D, definido como la relación Mw/Mn del peso molecular ponderal medio Mw al peso molecular numérico medio Mn, según medición por cromatografía de penetración en gel (CPG).

45 La densidad se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma de ensayo ASTM 1505 a la temperatura de 23°C. El índice de fusión y los índices de fusión a carga elevada se miden por el procedimiento de ensayo ASTM D1238, respectivamente a carga de 2,16 y 21,6 kg y a una temperatura de 190°C.

50 Las resinas de polietileno de acuerdo con la invención se pueden preparar por cualquier procedimiento adecuado. Se pueden preparar mezclando físicamente las fracciones de polietileno de alta densidad y baja densidad preparadas separadamente, o se pueden preparar polimerizando etileno en presencia de una mezcla de catalizadores. Preferiblemente, las fracciones de alta densidad y baja densidad se producen en dos reactores de lazo conectados en serie con el mismo sistema de catalizador. En tal caso, la fracción LMW, de alta densidad, se prepara preferiblemente en el primer reactor, por lo que la fracción HMW, de baja densidad, se prepara en presencia de la fracción de alta densidad. Preferiblemente en ambas etapas del procedimiento de polimerización en cascada se usa el mismo sistema catalizador, para producir una mezcla de las fracciones de alto peso molecular y bajo peso molecular. El sistema catalizador se puede emplear en un proceso de polimerización en solución, que es homogéneo, o en un proceso en suspensión, que es heterogéneo, o en un proceso en fase gas. Preferiblemente se usa un

proceso en suspensión. El proceso de polimerización más preferido se realiza en suspensión en reactores de lazo conectados en serie.

En un ordenamiento preferido, el producto de una primera zona de reacción en cascada, incluido el monómero de olefina, se pone en contacto con el segundo correactante y el sistema de catalizador en una segunda zona de reacción para producir y mezclar la segunda poliolefina con la primera poliolefina en la segunda zona de reacción. La primera zona de reacción y la segunda son reactores convenientemente interconectados tales como reactores de lazo interconectados. También es posible introducir en la segunda zona de reacción monómero de olefina fresco así como el producto de la primera zona de reacción.

A causa de que la segunda poliolefina se produce en presencia de la primera poliolefina, se obtiene una distribución del peso molecular multimodal o al menos bimodal.

En una realización de la invención, el primer correactante es hidrógeno para producir la fracción LMW y el segundo correactante es el comonómero para producir la fracción HMW. Entre los comonómeros típicos figuran hexeno, buteno, octeno o metilpenteno, preferiblemente hexeno.

En una realización alternativa, el primer correactante es el comonómero, preferiblemente hexeno. A causa de que los componentes catalizadores de metaloceno de la presente invención tienen buena respuesta del comonómero así como buena respuesta del hidrógeno, en esta realización se consume en la primera zona de reacción sustancialmente la totalidad del comonómero. En la segunda zona de reacción se realiza la homopolimerización con una pequeña o nula interferencia del comonómero.

La temperatura de cada reactor puede estar en el intervalo de 60°C a 110°C, preferiblemente de 70°C a 90°C.

Generalmente, el pigmento usado para colorear las resinas para tubos es negro de carbón. Tiene la doble ventaja de simultáneamente colorear el tubo y resistir las radiaciones ultravioleta y actuar así como pigmento y aditivo anti-UV.

Se ha encontrado ahora que la presente resina de polietileno, a la que se ha añadido pigmentos azules combinados con al menos un agente anti-UV, ofrece una resistencia mucho más alta al agua que contiene un desinfectante que la misma resina a la que se ha añadido negro de carbón, siendo los mismos todos los otros aditivos para ambas resinas.

La cantidad de pigmento azul añadida a la resina es de 1 a 3000 ppm, preferiblemente de 500 a 2000 ppm. La cantidad de aditivo anti-UV es de 1 a 5000 ppm, preferiblemente de 1000 a 3500 ppm.

El pigmento azul y el agente anti-UV se pueden añadir a la resina al componer o mezclando en seco.

Los desinfectantes típicamente usados para el agua doméstica se pueden seleccionar entre cloro, dióxido de cloro y cloramina.

La presente invención proporciona además el uso de tal resina azul de polietileno para la fabricación de tubos para transporte de agua fría y caliente, especialmente que contiene desinfectante.

Las resinas azules de polietileno de acuerdo con la invención que tienen la composición, el peso molecular y la densidad específicas indicadas, pueden conducir a una marcada mejora de las propiedades de proceso cuando la resina se usa como resina para tubos, a la vez que se conserva o mejora el comportamiento mecánico en comparación con resinas para tubos conocidas.

En particular, las resinas azules de polietileno de acuerdo con la invención tienen resistencia al impacto y una resistencia al agrietamiento lento equivalente al menos, o más alta, que las resinas para tubos actualmente disponibles.

Las resinas azules de la invención tienen un excelente comportamiento reológico.

Las resinas azules de acuerdo con la invención se caracterizan por un alto comportamiento en operaciones de cizallamiento-adelgazamiento. Esto significa una buena capacidad de moldeo por inyección de las resinas cuando se usan para producir tubos moldeados por inyección y accesorios para tubos.

Generalmente, los tubos se fabrican por moldeo por extrusión o por inyección, preferiblemente por extrusión en una extrusora. Los tubos hechos de la resina de polietileno multimodal de la presente invención pueden ser tubos de una sola capa o ser parte de tubos de multicapas que incluyen capas de otras resinas.

En otra realización de acuerdo con la presente invención, el tubo es un tubo de múltiples capas que comprende al menos una capa de resina para tubos preparada por cualquier procedimiento conocido en la técnica y al menos otra capa de resina de polietileno a la que se ha añadido pigmento azul y aditivo anti-UV, en el que la mencionada resina que no es de polietileno puede ser o no ser una resina para tubos.

Los tubos de la presente invención ofrecen una excelente resistencia a la degradación cuando se usan para transportar agua caliente o fría que contiene un desinfectante. La temperatura del agua varía de 0 a 90°C y la cantidad de desinfectante en el agua es desde la mínima cantidad detectable, típicamente de 0,1 mg/l, hasta la cantidad máxima tolerada. Esta tolerancia máxima es de 1 mg por litro de agua para el dióxido de cloro y de 4 mg

por litro para cloro y cloramina. Debe tenerse en cuenta que los tubos azules de acuerdo con la presente invención pueden soportar un porcentaje de desinfectante superior al límite máximo tolerado para agua doméstica.

Ejemplos

5 Se ensayaron para el transporte de agua que contenía dióxido de cloro tubos obtenidos por extrusión de dos resinas diferentes.

10 La resina R1, de acuerdo con la presente invención, se preparó con el componente catalizador dicloruro de etilbistetrahidroindolenilzirconio en un reactor de lazo doble en suspensión. La densidad era de 0,935 g/cm³ y el flujo en estado fundido MI2 era de 0,7 dg/min. Se añadieron 1150 ppm de pigmento azul y 2800 ppm de aditivo anti-UV de tipo HALS.

La resina R2 es la misma resina de polietileno que la de R1, pero se añadió negro de carbón en vez de pigmento azul y aditivo anti-UV.

15 La resina R3 es una resina comercial vendida por Total Petrochemicals con el nombre XS10H. Se preparó con un sistema catalizador Ziegler-Natta. Se añadieron 1150 ppm de pigmento azul y 2800 ppm de aditivo anti-UV de tipo HALS.

La resina R4 es la misma de R3 pero con negro de carbón en vez de pigmento azul y aditivo anti-UV.

La resina R5 es una resina comercial vendida por Total Petrochemicals con el nombre XSC50H. Se preparó con un sistema catalizador Ziegler-Natta. Se añadieron 1150 ppm de pigmento azul y 2800 ppm de aditivo anti-UV de tipo HALS.

20 Todas las resinas contienen además un envase estándar de antioxidante.

Estos tubos se ensayaron de acuerdo con el procedimiento JANALAB en las condiciones siguientes:

- dióxido de cloro: 4 ppm
- temperatura del fluido: 70°C
- tensión: 1,9 MPa

25 Los resultados se presentan en la Tabla I

Tabla I

| Resina. | Tiempo medio hasta la rotura, horas |
|---------|-------------------------------------|
| R3 | 1138 |
| R4 | 884 |
| R5 | 1069 |

30 Como se puede ver en la Tabla I, las resinas R3 y R4, a las que se han añadido pigmentos azules y aditivo anti-UV de acuerdo con la presente invención, tienen una resistencia a la degradación por agua que contiene un desinfectante mucho más alto que la misma resina con adición de negro de carbón.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un tubo para transportar agua que contiene un desinfectante, caracterizado porque se prepara a partir de una resina de polietileno bimodal o multimodal producida por dos o más sistemas de catalizadores de sitio individual en un reactor único, o con un sistema de catalizador de sitio individual en dos reactores conectados en serie, en el que al menos uno de los sistemas de catalizador de sitio individual es un sistema de catalizador de metaloceno que comprende un componente catalizador bisindenilo o tetrahidroindenilo de fórmula $R''(\text{Ind})_2\text{MQ}_2$, en la que Ind es un grupo indenilo o tetrahidroindenilo sustituido o no sustituido, R'' es un puente estructural que imparte estereorrigidez al complejo, M es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica y Q es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno; comprendiendo dicha resina de polietileno además pigmentos azules y un aditivo anti-UV.
2. El uso de la reivindicación 1, en el que la resina de polietileno tiene una densidad de 0,915 a 0,965 g/cm³.
3. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la resina de polietileno bimodal o multimodal se prepara por mezcla física.
4. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la resina de polietileno bimodal o multimodal se prepara por mezcla química en un proceso de polimerización en solución o en un proceso de polimerización en suspensión o en un proceso en fase gas.
5. El uso de la reivindicación 4, en el que la resina bimodal o multimodal se prepara en suspensión en dos o más reactores de lazo conectados en serie.
6. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la resina bimodal o multimodal tiene una densidad de 0,930 a 0,949 g/cm³ y un índice de fusión MI2 de 0,3 a 1 dg/min y comprende una fracción de baja densidad, alto peso molecular, que tiene una densidad de 0,908 a 0,928 g/cm³ y un índice de fusión a carga alta HLMI de 2 a 12 dg/min, y una fracción de alta densidad, bajo peso molecular, que tiene una densidad de 0,930 a 0,975 g/cm³ y un índice de fusión MI2 de 0,5 a 10 dg/min.
7. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la resina bimodal o multimodal comprende de 50 a 60% en peso de la fracción HMW y de 40 a 50% en peso de la fracción LMW.
- 8.. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de pigmento azul añadida a la resina es de 1 a 3000 ppm y la de aditivo anti-UV es de 1 a 5000 ppm.
9. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tubo es un tubo de una sola capa.
10. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el tubo es un tubo multicapa en el que al menos una de las capas se prepara con la resina de la invención.
11. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de desinfectante en el agua es desde la cantidad mínima detectable a la tolerancia máxima existente para el desinfectante seleccionado.
12. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el desinfectante se selecciona entre cloro, dióxido de cloro y cloramina.
13. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura del agua es de 0 a 90°C.