

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 312**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/04** (2006.01)  
**F16L 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08803510 .0**  
96 Fecha de presentación: **02.09.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2190920**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Tubos para transportar agua que contiene dióxido de cloro**

30 Prioridad:  
**21.09.2007 EP 07116894**  
**29.11.2007 EP 07121860**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.06.2012**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY**  
**ZONE INDUSTRIELLE C**  
**7181 SENEFFE (FELUY), BE**

72 Inventor/es:  
**BELLOIR, Pierre y**  
**BERTRAND, Christine**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 383 312 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 para transportar agua que contiene dióxido de cloro.

Esta invención está relacionada con la preparación de resinas de polietileno para tubos adecuadas para transportar agua fría y/o caliente que contiene dióxido de cloro.

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

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 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 de las convencionales de polietileno, dado que la vida en servicio de un tubo de polietileno típico disminuye en aproximadamente 50% cuando la temperatura del fluido transportado aumenta en 10°C, y que es susceptible al agrietamiento bajo tensiones a elevada temperatura.

15 Se han propuesto varias resinas de polietileno para el transporte de fluidos calientes. Por ejemplo, el documento EP-A-1448702 da cuenta de una resina de polietileno que es útil para la preparación de 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/cc y una fracción de bajo peso molecular. Su densidad varía entre 0,921 y 0,950 g/cc. Su tiempo hasta rotura a la temperatura de 95°C y una presión de 3,6 MPa es como mínimo de 165 h y su módulo de elasticidad es de no más de 900 MPa.

20 El documento EP-A-1425344 da a conocer también una resina multimodal de polietileno que se puede usar para tubos de agua caliente. Tiene una densidad de 0,925 a 0,950 g/cc 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/cc y un MI2 de no más de 1 dg/min y una fracción de bajo peso molecular que tiene una densidad de 0,945 a 0,965 g/cc y un MI2 de 2 a 200 dg/min. El agua para uso doméstico transporta también desinfectantes tales como, por ejemplo, dióxido de cloro. La vida en servicio de tubos de la técnica anterior de resinas de polietileno disminuía sustancialmente al añadir dióxido de cloro.

25 Se han usado también resinas de polietileno reticulado para mejorar el comportamiento de tubos. La reticulación se hacía químicamente con silano o peróxidos, o físicamente por irradiación.

El documento WO 2005/056657 da a conocer el uso de una resina de polietileno de alta densidad que comprende una combinación de al menos dos aditivos antioxidantes para transportar agua que contiene cloro.

30 Hay por tanto necesidad de tubos de polietileno que sean capaces de transportar agua caliente o fría que contiene tales compuestos agresivos sin requerir la adición de combinaciones específicas de antioxidantes.

Es un objetivo de la presente invención preparar resinas de polietileno para tubos adecuados para transportar agua caliente o fría que contiene dióxido de cloro.

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

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

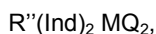
La presente invención logra al menos parcialmente uno cualquiera de estos objetivos.

40 Consecuentemente, la presente invención da a conocer el uso de un tubo para transportar agua que contiene dióxido de cloro, caracterizado porque se prepara a partir de una resina de polietileno producida por uno o varios sistemas de catalizador de sitio único.

45 El tubo de la presente invención se prepara preferiblemente de una resina de polietileno bimodal o multimodal producida con dos o más sistemas de catalizador de sitio único en un reactor individual o con un sistema de catalizador de sitio único en dos reactores conectados en serie, siendo al menos uno de los sistemas de catalizador de sitio único un sistema de catalizador de metaloceno que comprende un componente de catalizador bisindenilo o bistetrahidroindenilo 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.

50 El sistema de catalizador o los varios sistemas de catalizador de sitio único preferiblemente son sistemas de catalizador de metaloceno y más preferiblemente comprende(n) un componente de catalizador bisindenilo o bistetrahidroindenilo descrito por la fórmula general

## ES 2 383 312 T3



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.

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

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

Preferiblemente M es Ti o Zr, y preferiblemente es no sustituido.

- 10 Cada Q es selecciona preferiblemente entre arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o arilalquilo que tiene no más de 6 átomos de carbono, o halógeno. Más preferiblemente, ambos Q son iguales y son cloro.

El puente estructural R'' se selecciona entre un radical alquileo C<sub>1-4</sub>, un dialquilgermanio o silicio o siloxano, o un radical alquifosfina o amina, puente que está sustituido o no sustituido. Preferiblemente es etileno, isopropilideno, dimetilsililo o difenilo. El componente catalizador más preferido es dicloruro de etilbistetrahidroindenilzirconio. El componente catalizador de metalloceno 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 de catalizador comprende también un agente activador que tiene una acción ionizante y opcionalmente un soporte inerte. Preferiblemente el agente activador se selecciona entre un aluminóxano o un compuesto que contiene boro, y el soporte inerte se selecciona preferiblemente entre óxidos minerales, más preferiblemente es sílice. Alternativamente, el agente activador es un soporte fluorado activador.

La resina de polietileno que se puede usar en la presente invención es monomodal o bimodal o multimodal y se prepara por cualquier procedimiento conocido en la técnica, con la restricción de que el sistema de catalizador comprenda al menos un componente de sitio único. Preferiblemente, su densidad está entre 0,915 y 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

- 25 En una realización más preferida de acuerdo con la presente invención, la resina de polietileno es una resina bimodal o multimodal preparada en dos o más reactores de bucle conectados en serie. Comprende una fracción de alto peso molecular (APM), de baja densidad, y una fracción de bajo peso molecular (BPM), de alta densidad.

- 30 La fracción de alto peso molecular, de baja densidad, tiene una densidad de como mínimo 0,908 g/cc, preferiblemente de como mínimo 0,912 g/cc y de no más de 0,928 g/cc, más preferiblemente de no más de 0,926 g/cc. Muy preferiblemente es de aproximadamente 0,922 g/cc. 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 aproximadamente 7 dg/min y de no más de 12 dg/min, más preferiblemente de no más de 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, de aproximadamente 0,2 dg/min.

- 35 La fracción de bajo peso molecular, de alta densidad, tiene una densidad de como mínimo 0,930 g/cc, más preferiblemente de como mínimo 0,940 g/cc, y de no más de 0,975 g/cc, más preferiblemente de no más de 0,962 g/cc. Muy preferiblemente es de aproximadamente 0,945 a 0,955 g/cc. Tiene un índice de fusión MI2 de como mínimo 0,5 dg/min, más preferiblemente de como mínimo 1 dg/min y de no más de 10 dg/min, más preferiblemente de no más de 6 dg/min. Muy preferiblemente, es de 2 a 3 dg/min.

- 40 La resina final comprende 50 a 60% en peso de fracción de APM, preferiblemente de 50 a 55% en peso, más preferiblemente de 52 a 53% en peso, y de 40 a 50% en peso de fracción de BPM, 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/cc 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/cc, un índice de fusión MI2 de 0,6 dg/min y una polidispersión de aproximadamente 3.

- 45 La distribución del peso molecular queda totalmente descrita por el índice de polidispersión D, definido por la relación Mp/Mn del peso molecular ponderal medio Mp al peso molecular numérico medio Mn determinada por cromatografía de penetración en gel.

- 50 La densidad se mide de acuerdo con la norma de ensayo ASTM 1505 a la temperatura de 23°C. El índice de fusión y los índices de fusión a alta carga se miden por el procedimiento de la norma de ensayo ASTM D 1238 respectivamente a una carga de 2,16 kg y 21,6 kg y a una temperatura de 190°C.

Las resinas de polietileno de acuerdo con la invención se pueden preparar por cualquier procedimiento adecuado al respecto. Se pueden preparar mezclando físicamente las fracciones de polietileno de alta densidad y de baja densidad, se pueden preparar separadamente o se pueden preparar por polimerización de etileno en presencia de

- una mezcla de catalizadores. Preferiblemente, las fracciones de alta densidad y de baja densidad se producen en dos reactores de bucle conectados en serie con el mismo sistema de catalizador. En tal caso, la fracción de BPM, de alta densidad, se prepara preferiblemente en el primer reactor, de manera que la fracción de APM, de baja densidad, se prepara en presencia de la fracción de alta densidad. Preferiblemente en ambas etapas del proceso de polimerización en cascada se usa el mismo sistema de catalizador para producir una mezcla química de las fracciones de alto peso molecular y de bajo peso molecular. El sistema de catalizador se puede emplear en un proceso de polimerización en solución, que es homogéneo, o en proceso en suspensión, que es heterogéneo, o en un proceso en fase gas. Preferiblemente se usa un procedimiento en suspensión. El procedimiento de polimerización más preferido se realiza en dos reactores de bucle para suspensiones conectados en serie.
- En una disposición preferida, el producto de una primera zona de reacción en cascada, que incluye el monómero olefínico, 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. Las zonas de reacción primera y segunda son reactores convenientemente interconectados tales como reactores de bucle interconectados. También es posible introducir en la segunda zona de reacción monómero olefínico fresco así como el producto de la primera zona de reacción.
- Dado que la segunda poliolefina se produce en presencia de la primera poliolefina, se obtiene una distribución multimodal o al menos bimodal del peso molecular.
- En una realización de la invención, el primer correactante es hidrógeno para producir la fracción de BPM y el segundo correactante es el comonómero para producir la fracción de APM. Entre los comonómeros típicos figuran hexeno, buteno, octeno o metilpenteno, preferiblemente hexeno.
- En una realización alternativa, el primer correactante es el comonómero, preferiblemente hexeno. Dado que los componentes catalizadores de metaloceno de la presente invención tienen una 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 tiene lugar la homopolimerización sin interferencia o con una pequeña 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.
- La presente invención proporciona además el uso de tal resina de polietileno para la fabricación de tubos para transportar agua fría o caliente, especialmente que contiene dióxido de cloro.
- Las resinas de polietileno de acuerdo con la invención que tienen tal composición específica y el peso molecular y la densidad indicados pueden conducir a una mejora marcada de las propiedades de procesamiento cuando la resina se usa como resina para tubos, a la vez que se conserva o mejora el comportamiento mecánico en comparación con las resinas para tubos conocidas.
- En particular, las resinas de polietileno de acuerdo con la invención tienen resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento lento equivalentes al menos, con frecuencia más altas, que las de resinas para tubos actualmente disponibles.
- Las resinas de la invención tienen un comportamiento reológico excelente.
- La resina de acuerdo con la invención se caracteriza por un comportamiento de reducción de la viscosidad por cizallamiento alto. Esto significa una buena capacidad de moldeo por inyección de las resinas cuando se usan para producir tubos y piezas de tubos moldeados por inyección.
- Generalmente, los tubos se fabrican por extrusión o moldeo por inyección, preferiblemente por extrusión en una extrusora. Los tubos hechos de resina de polietileno multimodal de acuerdo con la presente invención pueden ser tubos de una sola capa o parte de tubos multicapa que incluyen más capas de otras resinas.
- En otra realización de acuerdo con la presente invención, el tubo es un tubo multicapa que comprende al menos una capa de resina de polietileno para tubos preparada por cualquier procedimiento conocido en la técnica y al menos otra capa de resina de polietileno preparada con un sistema de catalizador de sitio único, siendo la mencionada otra resina de polietileno una resina para tubos, o no siéndolo.
- La resina para tubos puede estar combinada, por ejemplo con pigmentos negros o azules.
- Los tubos de la presente invención ofrecen una excelente resistencia a la corrosión cuando se usan para transportar agua caliente o fría que contiene dióxido de cloro. La temperatura del agua varía de 0 a 90°C y la cantidad de dióxido de cloro en el agua es desde la mínima detectable, típicamente de 0,1 mg/l, hasta la tolerancia máxima existente de 1 mg por litro de agua, típicamente es de 0,3 a 0,4 mg/l. Debe tenerse en cuenta que los tubos de acuerdo con la presente invención podrían tolerar un porcentaje de dióxido de cloro más alto que el límite superior de 1 mg/l tolerado para agua doméstica,

**Ejemplos**

Se extruyeron tres resinas diferentes como tubos que se ensayaron para ver su capacidad para transportar agua que contenía dióxido de cloro.

5 La resina R1, de acuerdo con la presente invención, se preparó con el componente de catalizador dicloruro de etilenbistetrahidroindenilzirconio en un reactor de bucle doble para suspensiones. La densidad era de 0,935 g/cc y el índice de fusión MI2 de 0,7 dg/min. Se activó con pigmentos negros y la densidad final fue de 0,945 g/cc.

La resina R2 es una resina comercial vendida por Total Petrochemicals con el nombre XS10B. Se preparó con un sistema de catalizador Ziegler-Natta.

10 La resina R3 es una resina comercial vendida por Total Petrochemicals con el nombre 3802B. Se preparó con un sistema de catalizador basado en cromo.

Las resinas R2 y R3 se activaron también con la misma cantidad de pigmentos negros que la resina R1.

Estos tubos se ensayaron siguiendo el mismo procedimiento patrón de JANALAB y en las condiciones siguientes:

- pH: 6,8
- dióxido de cloro: 4 ppm
- 15 - temperatura del fluido: 70°C
- tensión: 1,9 MPa
- caudal: 0,1 USGPM.

Los resultados de tiempo hasta la rotura se resumen en la Tabla I

20

**Tabla I**

Resina	Tiempo medio hasta la rotura, h
R1	955
R2	884
R3	842

25

Como puede verse en la Tabla I, la resina de acuerdo con la presente invención resiste durante un tiempo más largo que las preparadas con los sistemas de catalizador Ziegler-Natta o el basado en cromo.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso para transportar agua que contiene dióxido de cloro de un tubo caracterizado porque está fabricado a partir de una resina de polietileno bimodal o multimodal producida con dos o más sistemas de catalizador de sitio único en un reactor individual o con un sistema de catalizador de sitio único en dos reactores conectados en serie, siendo al menos uno de los sistemas de catalizador de sitio único es un sistema de catalizador de metaloceno que comprende un componente de catalizador de bisindenilo o de bistetrahidroindenilo 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.
- 10 2. El uso de la reivindicación 1, en el que la resina de polietileno tiene una densidad de 0,915 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>, medida de acuerdo con el procedimiento de ensayo de la norma ASTM 1505 a la temperatura de 23°C.
3. El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la resina bimodal o multimodal se prepara por mezcla química en un procedimiento de polimerización en solución o en un procedimiento de polimerización en suspensión, o en un procedimiento en fase gas.
- 15 4. El uso de la reivindicación 3, en el que la resina bimodal se prepara en dos o más reactores de bucle para suspensiones conectados en serie.
- 20 5. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la resina bimodal tiene una densidad de 0,930 a 0,949 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión MI2 de 0,3 a 1 dg/min medido por el procedimiento de ensayo de la norma ASTM D 1238 bajo una carga de 2,16 kg y a una temperatura de 190°C, y comprende una fracción de alto peso molecular, de baja densidad, que tiene una densidad de 0,908 a 0,928 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión a carga alta HLMI de 2 a 12 dg/min medido por el procedimiento de ensayo de la norma ASTM D1238 bajo una carga de 21,6 kg y a una temperatura de 190°C, y una fracción de bajo peso molecular, de alta densidad, que tiene una densidad de 0,930 a 0,975 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión MI2 de 0,5 a 10 dg/min medida por el procedimiento de ensayo de la norma ASTM D 1238 bajo una carga de 2,16 kg y a una temperatura de 190°C.
- 25 6. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la resina bimodal comprende de 50 a 60% en peso de fracción de APM y de 40 a 55% en peso de fracción de BPM.
7. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tubo es un tubo de una sola capa.
8. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tubo es un tubo multicapa, en el que al menos una de las capas se ha preparado con la resina de la invención.
- 30 9. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de dióxido de cloro en el agua es desde la cantidad mínima detectable hasta la tolerancia máxima existente de 4 mg por litro de agua.