

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 273**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08803511 .8**
96 Fecha de presentación: **02.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2190921**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Tuberías para el transporte de agua que contiene cloro**

30 Prioridad:
21.09.2007 EP 07116896
29.11.2007 EP 07121862

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2012

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 2 385 273 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

Tuberías para el transporte de agua que contiene cloro

La invención se refiere a la preparación de resinas de tubería de polietileno apropiadas para transportar agua fría y/o caliente que contiene cloro.

- 5 Los materiales se usan frecuentemente en la preparación de tuberías que son apropiadas para transportar fluido tal como líquido o gas. El fluido se puede presurizar y su temperatura puede variar entre 0 y 90°C. Estas tuberías se solían preparar a partir de polietileno monomodal o multimodal de media o alta densidad.

Por ejemplo, el documento WO00/01765 divulga 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 presurizada fría.

- 10 El transporte de agua caliente requiere otros tipos de resinas distintas de las de polietileno convencional ya que la vida útil de una tubería típica de polietileno se reduce en aproximadamente el 50% cuando la temperatura del fluido transportado aumenta en 10°C y ya que se somete a fisuración por esfuerzos a temperatura elevada.

- 15 Diversas resinas de polietileno multimodal se divulgaron para el transporte de fluido caliente. Por ejemplo, el documento EP-A-1448702 divulga una resina de polietileno útil para la preparación de tuberías de agua caliente. Esa resina de polietileno es multimodal con una fracción de peso molecular elevada que tiene una densidad de al menos 0,920 g/cm³ y una fracción de peso molecular baja. Su densidad varía entre 0,921 y 0,950 g/cm³. Su tiempo hasta el fallo a una temperatura de 95°C y a una presión de 3,6 MPa es de al menos 165 h y su módulo de elasticidad es de al menos 900 MPa.

- 20 El documento EP-A-1425344 también divulga una resina de polietileno multimodal que puede usarse para tuberías de agua caliente. Tiene una densidad de entre 0,925 y 0,950 g/cm³ y un MI2 de entre 0,1 y 5 dg/min. Comprende una fracción de peso molecular elevada que tiene una densidad de entre 0,910 y 0,935 g/cm³ y un MI2 de al menos 1 dg/min y una fracción de peso molecular baja que tiene una densidad de entre 0,945 y 0,965 g/cm³ y un MI2 de entre 2 y 200 dg/min.

- 25 El agua para uso doméstico también transporta desinfectantes tales como por ejemplo cloro. La vida útil de las tuberías preparadas a partir de las resinas de polietileno de la técnica anterior se reduce sustancialmente por la adición de cloro.

Las resinas de polietileno reticuladas se han usando también para mejorar las prestaciones de las tuberías. La reticulación se llevó a cabo bien químicamente con silanos o peróxidos o físicamente por irradiación.

- 30 El documento WO2005/056657 divulga el uso de una resina de polietileno de alta densidad que comprende una combinación de al menos dos aditivos antioxidantes para preparar tuberías para el transporte de agua que contiene cloro.

El documento JP2004315715 divulga una composición comparativa usada en aplicaciones de tubería.

- 35 De este modo hay una necesidad de tuberías de polietileno que sean capaces de transportar agua caliente o fría que contiene tal compuesto químico agresivo que no requiera la adición de combinaciones específicas de antioxidantes.

Un objetivo de la presente invención es preparar resinas de tuberías de polietileno apropiadas para transportar agua caliente o fría que contiene cloro.

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

- 40 Otro objetivo de la presente invención es preparar resinas de tuberías de polietileno que se puedan procesar fácilmente.

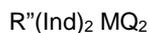
Cualquiera de estos objetivos se cumple parcialmente mediante la presente invención.

- 45 En consecuencia, la presente invención divulga el uso para el transporte de agua que contiene cloro de una tubería, caracterizado porque se prepara a partir de una resina de polietileno producida por uno o más sistemas catalíticos de sitio único.

- 50 La tubería de la presente invención se prepara preferiblemente a partir de una resina de polietileno bimodal o multimodal producida bien por dos o más sistemas catalíticos de sitio único en un único reactor o por un sistema catalítico de sitio único en dos reactores conectados en serie, en el cual al menos uno de los sistemas catalíticos de sitio único es un sistema catalítico de metaloceno que comprende un bisindenilo o un componente catalítico de bis tetrahidroindenilo de fórmula R" (Ind)₂ MQ₂ en la cual Ind es un grupo indenilo o tetrahidroindenilo sustituido o

insustituído, R" es un puente estructural que proporciona estereorrigidez al complejo, M es un metal del grupo 4 de la Tabla Periódica y Q es un hidrocarbilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono o un halógeno.

- 5 El o más sistemas catalíticos de sitio único son preferiblemente sistemas catalíticos de metaloceno y comprenden más preferiblemente un componente catalítico de bisindenilo o bistetrahidroindenilo puente descrito por la fórmula general



en la cual Ind es un grupo indenilo o tetrahidroindenilo sustituido o insustituído, R" es un puente estructural que proporciona estereorrigidez al complejo, M es un metal del grupo 4 de la Tabla Periódica y Q es un hidrocarbilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono o un halógeno.

- 10 Si Ind es un grupo indenilo está preferiblemente insustituído o sustituido en posición 4 con un sustituyente voluminoso y en posición 2 con un pequeño sustituyente. Un sustituyente voluminoso es al menos tan voluminoso como t-butilo. Un pequeño sustituyente es preferiblemente metilo.

Si Ind es un grupo tetrahidroindenilo, está preferiblemente insustituído.

M es preferiblemente Ti o Zr, más preferiblemente Zr.

- 15 Cada Q se selecciona preferiblemente a partir de arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o arilalquilo que tienen al menos 6 átomos de carbono, o halógeno. Más preferiblemente ambos Q son idénticos y son cloro.

El puente estructural R" se selecciona a partir del radical de alqueno C₁-C₄, un germanio o silicio o siloxano de dialquilo, o un radical de fosfina o amina de alquilo, dicho puente está sustituido o insustituído. Preferiblemente es etileno, isopropilideno, dimetilsililo o difenilo.

- 20 El componente catalítico más preferido es dicloruro de etilen bistetrahidroindenil zirconio. El componente catalítico de metaloceno usado en la presente invención se puede preparar por cualquier procedimiento conocido. Un procedimiento de preparación preferido se describe en el documento J. Organomet. Chem. 288, 63-67 (1985).

- 25 El sistema catalítico también comprende un agente activador que tiene una acción ionizante y opcionalmente un soporte inerte. El agente activador se selecciona preferiblemente a partir de un compuesto que contiene aluminóxano o boro y el soporte inerte se selecciona preferiblemente a partir de óxido mineral, más preferiblemente sílice. Alternativamente, el agente activador es un soporte activador fluorado.

La resina de polietileno que se puede usar en la presente invención es bien monomodal, bimodal o multimodal y se prepara mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica, con la limitación de que el sistema catalítico comprende al menos un componente de sitio único. Su densidad varía preferiblemente entre 0,915 y 0,965 g/cm³.

- 30 En una realización más preferida según 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 baja densidad de alto peso molecular elevado (HMW) y una fracción de alta densidad de bajo peso molecular (LMW).

- 35 La fracción de baja densidad de alto peso molecular tiene una densidad de al menos 0,908 g/cm³, preferiblemente de al menos 0,912 g/cm³ y como máximo 0,928 g/cm³, más preferiblemente de como máximo 0,926 g/cm³. Más preferiblemente es de aproximadamente 0,922 g/cm³. Tiene un alto índice de fusión de carga HLMI de al menos 2 dg/min, más preferiblemente de al menos 5 dg/min y más preferiblemente de al menos 7 dg/min y de como máximo 12 dg/min, más preferiblemente de como máximo 10 dg/min. Más preferiblemente, es de 8 a 9 dg/min. El índice de fusión MI2 es de entre 0,05 y 2 dg/min, más preferiblemente de entre 0,1 y 0,5 dg/min y más preferiblemente de aproximadamente 0,2 dg/min.

- 40 La fracción de alta densidad de bajo peso molecular tiene una densidad de al menos 0,930 g/cm³, preferiblemente de al menos 0,940 g/cm³ y de como máximo 0,975 g/cm³, más preferiblemente de como máximo 0,962 g/cm³. Más preferiblemente es de aproximadamente 0,945 a 0,955 g/cm³. Tiene un índice de fusión MI2 de al menos 0,5 dg/min, más preferiblemente de al menos 1 dg/min, y de como máximo 10 dg/min, más preferiblemente de como máximo 6 dg/min. Más preferiblemente, es de 2 a 3 dg/min.

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

La distribución de peso molecular se describe plenamente mediante el índice de polidispersidad D definido por la relación M_w/M_n del peso molecular medio en peso M_w respecto del peso molecular medio en número M_n como se determina mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC).

- 5 La densidad se mide según el procedimiento de prueba estándar ASTM 1505 a una temperatura de 23°C. El índice de fusión y los altos índices de fusión de carga se miden mediante el procedimiento de prueba estándar ASTM D 1238 respectivamente bajo una carga de 2,16 kg y 21,6 kg y a una temperatura de 190°C.

- 10 Las resinas de polietileno según la invención se pueden preparar por cualquier procedimiento apropiado. Se pueden preparar mezclando físicamente las fracciones de polietileno de alta densidad y de baja densidad, preparadas por separado o se pueden preparar polimerizando etileno en presencia de una mezcla de catalizadores. Preferiblemente, las fracciones de de alta densidad y las fracciones de baja densidad se producen en dos reactores de bucle conectados en serie con el mismo sistema catalítico. En tal caso, la fracción de alta densidad de LMW se prepara preferiblemente en el primer reactor, de manera que la fracción de baja densidad de HMW se prepara en presencia de la densidad de alta densidad. Preferiblemente, se usa el mismo sistema catalítico en ambas etapas el proceso de polimerización en cascada para producir una fusión química de las fracciones de peso molecular alto y bajo. El sistema catalítico se puede emplear en un procedimiento de polimerización en solución, que es homogéneo, o en un procedimiento en suspensión, que es heterogéneo o en un procedimiento en fase gaseosa. Preferiblemente, se usa un procedimiento en suspensión. El proceso de polimerización más preferido se lleva a cabo en dos reactores en bucle de suspensión conectados en serie.

- 20 En una disposición preferida, el producto de una primera zona de reacción en cascada, que incluye el monómero de olefina, está en contacto con el segundo correactivo y el sistema catalítico en una segunda zona de reacción en cascada para producir y mezclar la segunda poliolefina con la primera poliolefina en la segunda zona de reacción. La primera y segunda zonas de reacción son reactores apropiadoramente interconectados tal como reactores de bucle interconectados. También es posible introducir en la segunda zona de reacción un monómero de olefina fresco así como el producto de la primera zona de reacción.

- 25 Debido al hecho de que la segunda poliolefina se produce en presencia de la primera poliolefina se obtiene una distribución de peso molecular multimodal o al menos bimodal.

En una realización de la invención, el correactivo es hidrógeno, para producir la fracción de LMW y el segundo correactivo es el comonómero para producir la fracción de HMW. Los comonómeros típicos incluyen hexeno, buteno, octeno o metilpenteno, preferiblemente hexeno.

- 30 En una realización alternativa, el primer correactivo es el comonómero, preferiblemente hexeno. Debido a que los componentes catalíticos de metaloceno de la presente invención exhiben una buena respuesta del comonómero así como una buena respuesta del hidrógeno, se consume sustancialmente todo el comonómero en la primera zona de reacción en esta realización. La homopolimerización se realiza en la segunda zona de reacción con una interferencia pequeña o nula del comonómero.

- 35 La temperatura de cada reactor puede variar entre 60°C y 110°C, preferiblemente entre 70°C y 90°C.

La presente invención proporciona, además, el uso de una resina de polietileno para la fabricación de tuberías para agua fría o caliente, especialmente para agua caliente que contiene cloro.

- 40 Las resinas de polietileno según la invención, que tienen tal composición específica, tal peso molecular y tal densidad, puede conducir a una mejora importante de las propiedades de procesamiento cuando se usa la resina como una resina de tubería, a la vez que conserva o mejora el comportamiento mecánico en comparación con las resinas de tubería conocidas.

En particular, las resinas de polietileno según la invención tienen resistencia al impacto y resistencia al agrietamiento lento al menos equivalente, a menudo superior a las actuales resinas de tubería disponibles.

La resina de la invención cuenta con un excelente comportamiento reológico.

- 45 La resina según la invención se caracteriza por un comportamiento pseudoplástico elevado. Esto significa una buena capacidad de moldeo por inyección para las resinas cuando se usan para producir tuberías o accesorios de tubería moldeados por inyección.

- 50 En general, las tuberías se fabrican por extrusión o por moldeo por inyección, preferiblemente por extrusión en un extrusor. Las tuberías hechas de la resina de polietileno multimodal según la presente invención pueden ser tuberías de una sola capa o ser parte de tuberías multicapa que incluyen capas adicionales de otras resinas.

En otra realización según la presente invención, la tubería es una tubería multicapa que comprende al menos una capa de resina de tubería de polietileno preparada por cualquier procedimiento conocido en la técnica y al menos otra capa de resina de polietileno preparada con un sistema catalítico de sitio único, en el cual dicha otra resina de polietileno puede o no ser una resina de tubería.

La resina de tubería puede estar compuesta también, por ejemplo de pigmentos negros o azules.

5 Las tuberías de la presente invención ofrecen una excelente resistencia a la degradación cuando se usa para el transporte de agua caliente o fría que contienen cloro. La temperatura del agua varía entre 0 y 90°C y la cantidad de cloro en el agua va desde la menor cantidad detectable, típicamente desde 0,1 mg/l, hasta la tolerancia superior existente de 4 mg por litro de agua, típicamente es de 0,3 a 0,6 mg/l. Cabe resaltar que las tuberías según la presente invención podría mantener un mayor porcentaje de cloro superior al límite superior de 4 mg/l tolerado para el agua doméstica.

Ejemplo

10 Se han conformado tres resinas diferentes en tuberías que se probaron para el transporte de agua que contiene cloro.

La resina R1, según la presente invención, se preparó con un componente catalítico de dicloruro de etilen bistetrahidroindenil zirconio en un doble reactor de bucle de suspensión. La densidad fue de 0,935 g/cm³ y el índice de fluidez MI2 fue de 0,7 dg/min. Se adicionó con pigmento negro dando como resultado una densidad de 0,945 g/cm³.

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

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

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

Estas tuberías se probaron siguiendo los procedimientos estándar de JAMALAB en las siguientes condiciones:

- pH : 6,8
- cloro : 4 ppm
- temperatura de fluido : 80°C
- 25 - esfuerzos : 1,9 MPa
- caudal : 0,3785 l/min

Los resultados del tiempo hasta el fallo se resume en la tabla I

Tabla I

Resina	Tiempo medio hasta el fallo (h)
R1	➤ 10.000
R2	7.500
R3	3.500

30 Como se observa en la Tabla I la resina según la presente invención resisten durante un tiempo superior a las preparadas con sistemas catalíticos Ziegler-Natta o de cromo.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Uso para transportar agua que contiene cloro de una tubería **caracterizado porque** se prepara a partir de una resina de polietileno bimodal o multimodal producida bien por dos o más sistemas catalíticos de sitio único en un
10 único reactor o por un sistema catalítico de sitio único en dos reactores conectados en serie, en el cual al menos uno de los sistemas catalíticos de sitio único es un sistema catalítico de metaloceno que comprende un componente catalítico de bisindenilo o de bis tetrahidroindenilo de fórmula $R''(\text{Ind})_2\text{MQ}_2$ en la cual Ind es un grupo indenilo o tetrahidroindenilo sustituido o insustituido, R'' es un puente estructural que proporciona estereorrigidez al complejo, M es un metal del grupo 4 de la Tabla Periódica y Q es un hidrocarbilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono o un halógeno.
- 2.- El uso de la reivindicación 1 en el cual la resina de polietileno tiene una densidad de entre 0,915 y 0,965 g/cm³ medida según el procedimiento de prueba estándar ASTM 1505 a una temperatura de 23°C.
- 3.- El uso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el cual 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
15 o en un procedimiento en fase gaseosa.
- 4.- El uso de la reivindicación 3 en el cual la resina bimodal se prepara en dos o más reactores en bucle de suspensión conectados en serie
- 5.- El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual la resina bimodal tiene una densidad de
20 entre 0,930 y 0,949 g/cm³ y un índice de fusión MI2 de entre 0,3 y 1 dg/cm³, y comprende una fracción de baja densidad y alto peso molecular con una densidad de 0,908 a 0,928 g/cm³ y un índice de fusión de carga HLM_I de 2 a 12 dg/min, y una fracción de alta densidad y bajo peso molecular con una densidad de 0,930 a 0,975 g/cm³ y un índice de fusión MI2 de 0,5 y a 10 dg/min., en el cual el índice de fusión y los índices de fusión de carga elevada se miden mediante el procedimiento de prueba estándar ASTM D 1238 respectivamente bajo una carga de 2,16 kg y 21,6 kg y a una temperatura de 190°C.
- 25 6.- El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual la resina bimodal comprende entre el 50 y el 60% en peso de fracción HMW y el 40 y el 50% en peso de fracción LMW.
- 7.- El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual la tubería es una tubería de una sola capa.
- 8.- El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el cual la tubería es una tubería multicapa en la cual al menos una de las capas se prepara con la resina de la invención.
- 30 9.- El uso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual la cantidad de cloro va de la menor cantidad detectable a la tolerancia superior existente de 4 mg por litro de agua.