

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 823**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2004** **E 04445088 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012** **EP 1632529**

54 Título: **Una tubería de polímero sin presión, una composición para la misma, y un proceso para su preparación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2013

73 Titular/es:
BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:
EK, CARL-GUSTAF;
MALM, BO y
TUOMINEN, OLLI

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 399 823 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

Una tubería de polímero sin presión, una composición para la misma, y un proceso para su preparación

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una tubería de polímero sin presión, a una composición de polímero para la misma, y a un proceso de preparación de una composición de polímero para dicha tubería.

10 Antecedentes técnicos

Se utilizan con frecuencia tuberías de material polímero para diversos propósitos, tales como transporte de fluidos, es decir transporte de gases o líquidos. El fluido puede estar presurizado por ejemplo cuando se transporta gas natural o agua corriente, o no presurizado, por ejemplo cuando se transportan aguas de alcantarillado (aguas residuales), drenajes (drenajes de tierras y de carreteras), para aplicaciones de aguas de tormenta o para suciedad y residuos de interiores. Además, el fluido transportado puede tener temperatura variable, usualmente dentro del intervalo de temperatura que va desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C. Pueden utilizarse también tuberías sin presión (no presurizadas) para protección de cables y tuberías.

20 A las tuberías sin presión de este tipo se hace referencia también intercambiabilmente en esta memoria como tuberías de alcantarillado y tuberías de alcantarillado sin presión.

Debe entenderse que el término "tubería", como se utiliza en esta memoria, comprende tuberías en un sentido amplio, así como partes suplementarias como accesorios, válvulas, cámaras y todas aquellas partes que son comúnmente necesarias para v.g. un sistema de tuberías de alcantarillado.

Las tuberías según la presente invención comprenden tuberías monocapa o multicapa, donde por ejemplo una o más de las capas es una capa metálica y que puede incluir una capa adhesiva. Las tuberías de pared estructural, tales como tuberías onduladas, tuberías de pared doble con o sin secciones huecas, están comprendidas también por la presente invención.

Se imponen requerimientos diferentes a las tuberías para el transporte de fluidos presurizados (denominadas tuberías de presión) y tuberías para el transporte de fluidos no presurizados tales como aguas de alcantarillado (denominadas tuberías sin presión). Mientras que las tuberías de presión tienen que ser capaces de resistir una presión interna positiva, es decir una presión en el interior de la tubería que es mayor que la presión fuera de la tubería, las tuberías sin presión no tienen que soportar presión interna positiva alguna, pero en su lugar se requiere que soporten una presión positiva externa, es decir que la presión fuera de la tubería es mayor que la presión dentro de la tubería. Esta presión exterior más alta puede ser debida a la carga del terreno sobre la tubería cuando está enterrada en el suelo, la presión de las aguas subterráneas, la carga de tráfico, o las fuerzas de sujeción en aplicaciones de interior. Por tanto, existe una distinción clara entre las tuberías con presión por una parte y las tuberías sin presión por otra parte. Como se ha mencionado arriba, la presente invención se refiere a tuberías sin presión.

Con relación a la técnica anterior concerniente a polímeros de propileno y tuberías de polipropileno, pueden mencionarse las referencias siguientes.

EP 1.028.985 se refiere a homo- y copolímeros de propileno nucleados, v.g. para tuberías, tuberías y accesorios. El polímero de propileno se prepara por polimerización en presencia de un sistema catalítico transesterificado fundamentalmente con un par éster de ácido ftálico - alcohol inferior y que comprende un donante y un compuesto vinílico polimerizado tal como vinil-ciclohexano (VCH) como agente nucleante.

WO 97/13790 se refiere a un proceso de fabricación de polímeros o copolímeros de propileno en propileno como medio en condiciones supercríticas de temperatura y presión.

55 EP 0 808 870 se refiere a una mezcla de reactor de peso molecular alto de polipropileno y un copolímero etileno-propileno con un contenido de etileno de 0,1-2% en peso. La mezcla tiene una MFR (5/230) de como máximo 5 dg/min y una distribución amplia de pesos moleculares (M_w/M_n) de 6-20.

60 EP 0 791 609 se refiere a un polipropileno de peso molecular alto con distribución amplia de pesos moleculares. El polipropileno es un copolímero de peso molecular alto de etileno y propileno con 1-10% de etileno y una MFR (5/230) menor que 5 dg/min y una ratio M_w/M_n de 6-20.

WO 99/35430 (= US 6.433.087) se refiere a un copolímero de propileno heterofásico con una matriz de homopolímero de propileno y un copolímero etileno-propileno como un componente elastómero dispersado. El copolímero de propileno heterofásico tiene un módulo de tracción de 1300-2300 N/mm² y una resistencia al impacto a 23°C de 60-110 kJ/m².

EP 0 877 039 se refiere a una mezcla de reactor de un homopolímero de propileno y un copolímero etileno-propileno que puede utilizarse como composición de moldeo para piezas de automóviles tales como parachoques, paneles de instrumentos y análogos. La mezcla de reactor tiene un contenido de etileno de 0,5-25% en peso, una MFR (5/30) de al menos 5 dg/min, y el copolímero comprende 13-40% en peso de unidades etileno repetitivas.

Las tuberías sin presión tales como tuberías de aguas de alcantarillado se fabrican en una diversidad de dimensiones que van desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 m de diámetro y de una diversidad de materiales tales como materiales cerámicos (principalmente arcilla vitrificada), hormigón, poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietileno (PE) y polipropileno (PP). Si bien los materiales cerámicos y el hormigón son materiales de bajo coste, los mismos son lamentablemente pesados y frágiles. Por esta razón se ha registrado durante los últimos años una tendencia a reemplazar las tuberías de aguas de alcantarillado de materiales cerámicos u hormigón con tuberías de materiales polímeros tales como PVC, PE o PP. Si bien PVC cuesta menos que PP por unidad de peso, PP tiene las ventajas sobre PVC en otros aspectos por tener una menor densidad y por consiguiente un peso menor por metro de tubería, teniendo propiedades excelentes a temperaturas altas y bajas, y siendo susceptible de soldadura.

Las tuberías de aguas de alcantarillado de PP tienen que exhibir rigidez suficiente para soportar la carga del terreno sin ayuda alguna de presión interna. La rigidez de la tubería se deriva fundamentalmente del material de la tubería y como medida de la rigidez puede adoptarse el módulo de elasticidad (o módulo de acortamiento) del material de la tubería. Cuanto mayor sea el módulo del material de la tubería, tanto más rígida será la tubería. La rigidez de la tubería puede mejorarse adicionalmente por el diseño de la pared de la tubería, v.g., por ondulación de la tubería.

Adicionalmente, las tuberías sin presión se ven expuestas a menudo a temperaturas tanto altas como bajas. Las mismas tienen que ser por consiguiente duraderas dentro de un amplio intervalo de temperaturas, lo que significa que las mismas deben exhibir una resistencia elevada al impacto, particularmente a temperaturas bajas.

La tubería no debe ser frágil, dado que si es demasiado frágil, la tubería fallará debido a agrietamiento frágil. Una medida de la fragilidad de la tubería es su resistencia al crecimiento lento de grietas. Cuanto mayor sea la resistencia al crecimiento lento de grietas, mejor.

Cuando se utiliza un material con un módulo mayor, puede utilizarse una pared de la tubería más delgada, obteniéndose la misma o mayor rigidez (anular) que con una tubería de módulo inferior con una pared de tubería más gruesa.

Las paredes de tubería más delgadas son más sensibles a las grietas dado que cualquier deterioro o muesca en la superficie de la tubería se propagará más fácilmente a través de la pared de la tubería. Las tuberías de pared estructurada (tuberías onduladas, estriadas, de paredes dobles, etc.) son más sensibles a las grietas y las propiedades de crecimiento lento de grietas en el material, dado que el diseño estructurado de la tubería está constituido a menudo por secciones delgadas.

Las tuberías de pared estructurada incluyen por ejemplo tuberías onduladas monocapa, tuberías estriadas, tuberías de paredes dobles con secciones huecas, tuberías multicapa con o sin secciones huecas o capas alveolares, y tuberías enrolladas en espiral con o sin secciones huecas con diseño de tubería liso u ondulado.

Básicamente, las tuberías con secciones delgadas, sean tuberías lisas de paredes compactas con diámetros menores o tuberías de paredes estructuradas con secciones delgadas son más sensibles a las grietas. Debido a la estructura fuerte y tridimensional de las tuberías de paredes estructuradas, los esfuerzos son también localmente mayores cuando se someten a condiciones de carga externa comparadas con las tuberías lisas de paredes macizas, es decir mayor sensibilidad a las grietas.

Cuando se utilizan materiales con rigidez mayor, el esfuerzo en la pared de la tubería será mayor cuando está enterrado bajo el suelo debido a la mayor capacidad de soporte de carga de la tubería y la condición de flexión constante.

Rigidez y fragilidad son dos propiedades contradictorias. Según ello, cuanto más rígido es el tubería tanto más frágil será normalmente el mismo. Así, un módulo alto va acompañado usualmente por una resistencia baja debido al crecimiento lento de grietas.

- 5 Teniendo en cuenta lo anterior, existe necesidad de una tubería sin presión mejorada de un material polímero que combine una rigidez elevada, alta resistencia al impacto, y preferiblemente también fragilidad baja, es decir que la tubería debería tener un módulo alto, ser duradera especialmente a temperaturas bajas, y tener una resistencia elevada al crecimiento lento de grietas.

10 Sumario de la Invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar una tubería de polímero sin presión que combina una rigidez alta y una fragilidad baja, es decir que tiene un módulo alto y una elevada resistencia al impacto a temperaturas bajas.

- 15 Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una tubería de polímero sin presión que tiene una resistencia elevada al crecimiento lento de grietas.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar una composición de polímero para una tubería sin presión de este tipo.

- 20 Es otro objeto adicional de la presente invención proporcionar un proceso de preparación de una composición de polímero para una tubería sin presión de este tipo.

La presente invención proporciona, así pues, una tubería de polímero sin presión, caracterizada porque la tubería de polímero se prepara a partir de una composición de polímero de propileno donde la composición de polímero de propileno comprende un polímero base de propileno, y el polímero base de propileno

- 25 es un copolímero de propileno heterofásico que tiene una matriz de un homopolímero bimodal de propileno y una fase dispersa de un copolímero elastómero de propileno y al menos un comonomero olefínico seleccionado del grupo constituido por etileno y α -olefinas C_4 - C_{10} ;

30 tiene un contenido de comonomero de 2-7% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico;

- tiene una tasa de fluidez en fusión MFR (2/230), determinada según ISO 1133 C4, de 0,1-2,0 g/10 min; tiene una distribución amplia de pesos moleculares como se define por su índice reológico de fluidificación por cizalladura, $SHI_{0/50}$, medida a 200°C de 9-30;

35 tiene un módulo de tracción, determinado según ISO 597-2/1B a 1 mm/min y 23°C de al menos 1800 MPa; tiene una resistencia al impacto, determinada según ISO 179/1eA de al menos 6 kJ/m² a 0°C y al menos 2 kJ/m² a -20°C;

- la composición de polímero de propileno comprende un agente nucleante; el copolímero de propileno heterofásico tiene un contenido de material soluble en xileno (XS) de 4-10% en peso; y

40 la tubería tiene un módulo E, calculado a partir de la rigidez anular, determinada según EN ISO 9969 para una tubería que tenga un diámetro de 110 mm y un espesor de pared de 4 mm a 23°C, de al menos 1800 MPa, realizándose dicho cálculo según la fórmula (I):

$$45 \quad E = \text{Rigidez anular} \times 12 \times [(D - t) / t]^3 \quad (I)$$

donde

E es el módulo de elasticidad en MPa,

D es el diámetro exterior de la tubería en mm, y

- 50 t es el espesor de pared de la tubería en mm,

en donde la bimodalidad del homopolímero de propileno se refiere a la distribución de pesos moleculares que es la gráfica de la fracción de polímero en función de su peso molecular.

La presente invención proporciona adicionalmente una composición de polímero de propileno para una tubería de polímero sin presión, caracterizada porque la composición de polímero de propileno comprende un polímero de polipropileno base, y el polímero de propileno base

- 55 es un copolímero de propileno heterofásico que comprende una matriz de un homopolímero bimodal de propileno y una fase dispersa de un copolímero elastómero de propileno y al menos un comonomero olefínico seleccionado del grupo constituido por etileno y α -olefinas C_4 - C_{10} ;

60 tiene un contenido de comonomero de 2-7% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico;

tiene una tasa de fluidez en fusión MFR (2/230), determinada según ISO 1133 C4, de 0,1-2,0 g/10 min;
 tiene una distribución de pesos moleculares como se define por su índice reológico de fluidificación por
 cizalladura, $SHI_{0/50}$, medida a 200°C de 9-30;
 tiene un módulo de tracción, determinado según ISO 527-2/1B a 1 mm/min y 23°C, de al menos 1800 MPa;
 tiene una resistencia al impacto, determinada según ISO 179/1eA, de al menos 6 kJ/m² a 0°C y al menos 2
 kJ/m² a -20°C;
 la composición de polímero de propileno comprende un agente nucleante; y
 el copolímero de propileno heterofásico tiene un contenido de material soluble en xileno (XS) de 4-10% en
 peso,

en donde la bimodalidad del homopolímero de propileno se refiere a la distribución de pesos moleculares que es la
 gráfica de la fracción de polímero en función de su peso molecular.

La presente invención proporciona además un proceso de preparación de una composición de polímero para una
 tubería de polímero sin presión, caracterizado porque se polimeriza en presencia de un catalizador Ziegler-Natta
 estereoespecífico que incluye un donante de electrones:

(i) una matriz de homopolímero bimodal de propileno, en dos pasos secuenciales, utilizando un reactor de
 bucle a una temperatura de al menos 80°C y una presión de 4600-10000 kPa y un reactor de fase gaseosa,
 en donde la ratio de producción en peso entre el reactor de bucle y el reactor de fase gaseosa es 20:80 a
 80:20; y

(ii) un copolímero elastómero de propileno y al menos un comonomero olefínico seleccionado del grupo
 constituido por etileno y α -olefinas C₄-C₁₀ en al menos un reactor de fase gaseosa a una temperatura menor
 que en la etapa (i);

para obtener un polímero base de copolímero de propileno heterofásico que comprende una matriz de dicho
 homopolímero bimodal de propileno y una fase dispersa de dicho copolímero elastómero de propileno; teniendo
 dicho copolímero de propileno heterofásico un contenido de comonomero de 2-7% en peso, basado en el peso del
 copolímero de propileno heterofásico;

una tasa de fluidez en fusión MFR (2/230) determinada según ISO 1133 C4, de 0,1-2,0 g/10 min;
 una distribución de pesos moleculares como se define por su índice reológico de fluidificación por cizalladura,
 $SHI_{0/50}$, medida a 200°C de 9-30;

un módulo de tracción, determinado según ISO 527-2/1B a 1 mm/min y 23°C de al menos 1800 MPa; y
 una resistencia al impacto, determinada según ISO 179/1eA de al menos 6 kJ/m² a 0°C y al menos 2 kJ/m² a -20°C,
 la composición de polímero de propileno comprende un agente nucleante; y
 el copolímero de propileno heterofásico tiene un contenido de material soluble en xileno (XS) de 4-10% en peso,
 en donde la bimodalidad del homopolímero de propileno se refiere a la distribución de pesos moleculares que es la
 gráfica de la fracción de polímero en función de su peso molecular.

Características y ventajas distintivas adicionales de la presente invención se harán evidentes por la descripción
 siguiente y las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

Como se ha expuesto anteriormente, una propiedad importante de la tubería y la composición de polímero de la
 presente invención es su módulo de elasticidad (o módulo de acortamiento). Por el módulo de elasticidad
 mencionado en esta memoria se entiende el módulo de tracción determinado sobre especímenes de test de 4 mm
 de espesor según ISO 527-2/1B a 1 mm/min y 23°C. Los especímenes de test moldeados por compresión se
 fabrican en un molde positivo según ISO 1873-2. Como se ha expuesto anteriormente, el módulo del polímero de
 propileno de la presente invención es al menos 1800 MPa para el polímero base, (es decir la composición de
 polímero como tal (únicamente con proceso y estabilización térmica) sin adyuvantes, tales como otros aditivos,
 cargas y agentes reforzantes). Preferiblemente, el módulo es al menos 1900 MPa. Adicionalmente, se prefiere que el
 módulo esté comprendido en el intervalo de 1800-2500 MPa, más preferiblemente 1850-2100 MPa. Estos valores
 indican una rigidez muy alta y deberían compararse con un módulo de los materiales de PP de la técnica anterior,
 que por lo general es como máximo aproximadamente 1700 MPa.

Una propiedad de la tubería de polímero relacionada con su módulo es la rigidez anular de la tubería. La rigidez
 anular se determina según EN ISO 9969.

La rigidez anular determinada según EN ISO 9969 para una tubería que tenga un diámetro de 110 mm y un espesor
 de 4 mm a 23°C está relacionada con el módulo E según la fórmula (I):

$$E = \text{Rigidez anular} \times 12 \times [(D - t) / t]^3 \quad (I)$$

donde

E es el módulo de elasticidad en MPa,
D es el diámetro exterior de la tubería en mm, y
t es el espesor de pared de la tubería en mm.

5

El diámetro se mide como sigue: El diámetro exterior de la tubería se mide con una "cinta de circunferencia" en tres puntos diferentes con una exactitud de 0,1 mm. Se calcula el valor medio de las tres medidas y el resultado se da en mm con una cifra decimal.

10 El espesor de pared se mide en 6 puntos espaciados igualmente en 60° unos de otros y con una exactitud de 0,01 mm. Se calcula el valor medio de las 6 medidas y el resultado se da en mm con tres decimales.

El módulo E calculado a partir de la medida de la rigidez anular es a menudo un método mejor para evaluar la rigidez del material destinado para aplicaciones de tubería, dado que la rigidez anular es la propiedad final
15 rigidez/módulo que tiene importancia para la aplicación final. Al utilizar el valor de rigidez anular para el cálculo de la rigidez del material, la influencia de la forma de la tubería y las condiciones de proceso (extrusión convencional de tuberías), se incluyen también en los valores medidos, es decir que dan valores apropiados para la aplicación.

En la presente invención, el módulo E calculado a partir de la medida de rigidez anular debería tener también
20 preferiblemente un valor de al menos 1800 MPa, más preferiblemente al menos 1900 MPa.

Otra propiedad importante de la tubería y la composición de polímero de la presente invención es su resistencia al impacto, particularmente a temperaturas bajas. La resistencia al impacto se determina según ISO 179/1eA utilizando
25 especímenes de test moldeados por compresión como se describe en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm). La resistencia al impacto a 0°C es al menos 6 kJ/m², preferiblemente al menos 7 kJ/m². La resistencia al impacto a -20°C es al menos 2 kJ/m², preferiblemente al menos 4 kJ/m².

Otra forma de definir la resistencia al impacto de la tubería de polímero según la presente invención es el denominado impacto por caída de peso, determinado según EN 1411. Según EN 1411, el valor H₅₀ (la altura para la
30 que el fallan el 50% de las muestras) para una tubería con un diámetro exterior de 110 mm y un espesor de pared de 4 mm y utilizando un golpeador de 4 kg debería ser al menos 1 m con 1 rotura como máximo por debajo de 0,5 m a 0°C. La tubería según la invención tiene típicamente una propiedad de impacto por caída de peso mucho mejor, con un valor H₅₀ de al menos 1 m, más preferiblemente al menos 2 m, muy preferiblemente al menos 4 m a la temperatura mucho más baja de -20°C.

Aunque la presente invención se refiere a tuberías sin presión o no presurizadas, se desea que la tubería de polímero de la presente invención tenga una resistencia satisfactoria a la presión interna. Preferiblemente, la tubería de polímero de la presente invención tiene una resistencia a la presión muy superior al requerimiento según EN 1852 (con inclusión de EN 1852-1/A1). Así, la tubería de polímero de la presente invención tiene preferiblemente una
40 resistencia a la presión interna superior a 200 horas, más preferiblemente superior a 400 horas a 4,2 MPa/80°C, y superior a 1500 horas, más preferiblemente superior a 2000 horas a 2,5 MPa/95°C, determinada según EN 921 en condiciones con agua en una tubería de 32 mm/3,0 mm o 110mm/4,0 mm de diámetro exterior/espesor de pared.

Como se ha mencionado anteriormente, el polímero de la presente invención es un copolímero de propileno heterofásico o copolímero de propileno de impacto (conocido también como copolímero de propileno en bloque o PP-B). Esto significa que el polímero de propileno tiene una estructura multifásica con una matriz de homopolímero e inclusiones que comprenden copolímero elastómero de propileno ("tipo caucho").

La matriz de homopolímero está constituida exclusivamente por unidades de propileno repetitivas. La matriz del homopolímero es un homopolímero multimodal, más exactamente un homopolímero bimodal de propileno.

La expresión "multimodal" utilizada en esta memoria hace referencia a la modalidad del polímero, es decir la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, que es la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular. Si el polímero se produce en un proceso de pasos secuenciales, utilizando reactores acoplados
55 en serie y empleando condiciones diferentes en cada reactor, las diferentes fracciones producidas en los distintos reactores tendrán cada una su propia distribución de pesos moleculares. Cuando las curvas de distribución de pesos moleculares de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de pesos moleculares para el producto polímero total resultante, dicha curva puede exhibir dos o más máximos o al menos tener amplitud distinta en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Un producto polímero de este tipo, producido en dos o
60 más pasos en serie, se denomina bimodal o multimodal dependiendo del número de pasos. En lo que sigue, todos

los polímeros así producidos en dos o más pasos secuenciales se denominan "multimodales". Debe indicarse aquí que también las composiciones químicas de las fracciones pueden ser diferentes.

La matriz del homopolímero de propileno de la presente invención es un polímero de alta isotacticidad, con una tacticidad mayor que 98%, preferiblemente mayor que 99%, como se determina por FTIR. Esta alta isotacticidad da como resultado una cristalinidad (como se mide por DSC) mayor que 50%, preferiblemente 52-53% para la matriz.

El otro componente del copolímero de propileno heterofásico, el copolímero elastómero o de tipo caucho de propileno es un copolímero de propileno y al menos un comonómero olefínico seleccionado del grupo constituido por etileno y α -olefinas C_4 - C_{10} , preferiblemente etileno. El contenido de comonómero es 2-7% en peso, preferiblemente 3-4% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico.

El copolímero de propileno tiene un contenido de solubles de polímero en xileno (XS) a 25°C de 4-10% en peso, preferiblemente 6-8% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno de impacto. El valor XS se mide disolviendo el polímero en xileno a 135°C, dejando que la solución se enfríe a 25°C y separando por filtración la parte insoluble.

Además, el copolímero de propileno tiene preferiblemente un contenido amorfo (AM), medido por separación de la fracción soluble en xileno anterior y precipitación de la parte amorfa con acetona, de 4-10% en peso y más preferiblemente 5-8% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno de impacto.

La tasa de fluidez en fusión (MFR), determinada según ISO 1133 C4 a 230°C y con una carga de 2,16 kg (MFR (2/230)), del copolímero de propileno heterofásico es 0,1-2,0 g/10 min, preferiblemente 0,1-1,5 g/10 min, más preferiblemente 0,2-0,9 g/10 min, y muy preferiblemente 0,2-0,5 g/10 min.

El copolímero de propileno heterofásico de la presente invención tiene una distribución amplia de pesos moleculares como se define por su índice de fluidificación por cizalladura (SHI) medida a 200°C por reología. El SHI es la ratio de la viscosidad compleja (η^*) a esfuerzos de cizalladura diferentes y es una medida de la amplitud (o estrechez) de la distribución de pesos moleculares. Según la presente invención, el copolímero de propileno heterofásico tiene un índice de fluidificación por cizalladura $SHI_{0/50}$, es decir una ratio de la viscosidad compleja a 200°C y un esfuerzo de cizalladura de 0 kPa (η^*_{0}) y la viscosidad compleja a 200°C y un esfuerzo de cizalladura 50 kPa (η^*_{50}), de 9-30, preferiblemente 10-20.

Para la determinación de η^*_{0} se realizaron medidas reológicas dinámicas con un equipo Rheometrics RDA-II QC sobre muestras moldeadas por compresión en atmósfera de nitrógeno a 200°C utilizando placas de 25 mm de diámetro y geometría de placas. Los experimentos de cizalladura oscilatoria se realizaron con el intervalo viscoelástico lineal de deformación a frecuencias de 0,01 a 500 rad/s. (ISO 6721-1).

Los valores de módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdidas (G''), módulo complejo (G^*) y viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω)

La viscosidad para cizalladura cero (η_0) se calculó utilizando la fluidez compleja definida como el recíproco de la viscosidad compleja. Las partes real e imaginaria se definen así por

$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

y

$$f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2]$$

a partir de las ecuaciones siguientes

$$\eta' = G'' / \omega \quad \text{y} \quad \eta'' = G' / \omega$$

$$f'(\omega) = G''(\omega) \cdot \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$f''(\omega) = G'(\omega) \cdot \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

Existe una correlación lineal entre f' y f'' con el valor para la ordenada cero de $1/\eta_0$. ("Rheological characterization of polyethylene fractions". Heino, E.L.; Lehtinen, A.; Tanner, J.; Seppälä, J. Neste Oy, Porvoo, Finland. Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11.º (1992), 1360-362.) Para polipropileno esto es válido a frecuencias bajas y se utilizan los cinco primeros puntos (5 puntos/década) en el cálculo de η_0 .

Los índices de elasticidad (G') y los índices de fluidificación por cizalladura (SHI), que están correlacionados con MWD y son independientes de MW, se calcularon según "Rheological characterization of polyethylene fractions". Heino, E.L.; Lehtinen, A.; Tanner, J.; Seppälä, J. Neste Oy, Porvoo, Finland. Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11.º (1992), 1360-362 y "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene" Heino, Eeva-Leena, Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.

El SHI se calcula dividiendo la Viscosidad para Cizalladura Cero por un valor de viscosidad compleja, obtenido para cierto valor constante determinado de esfuerzo de cizalladura G^* . La abreviatura, SHI ($_{0/50}$) es la ratio entre la viscosidad para cizalladura cero y la viscosidad para el esfuerzo de cizalladura de 50.000 Pa.

La densidad del copolímero monofásico de propileno es 0,900-0,906 g/m³.

La presente invención comprende también un proceso mejorado para la polimerización en un copolímero de propileno heterofásico.

Como catalizador para la polimerización puede utilizarse cualquier catalizador estereoespecífico para polimerización de propileno, que sea capaz de catalizar la polimerización y copolimerización de propileno y comonómeros a una presión de 500-10000 kPa, en particular 2500-8000 kPa, y a una temperatura de 40-110°C, en particular 60-110°C. Preferiblemente, el catalizador comprende un catalizador de tipo Ziegler-Natta de alto rendimiento que pueda utilizarse a temperaturas de polimerización elevadas de 80°C o más.

Generalmente, el catalizador Ziegler-Natta utilizado en la presente invención comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador, un donante externo, conteniendo el componente catalizador del sistema catalítico fundamentalmente magnesio, titanio, halógeno, y un donante interno. Los donantes de electrones controlan las propiedades estereoespecíficas y/o mejoran la actividad del sistema catalítico. Se conocen en la técnica numerosos donantes de electrones que incluyen éteres, ésteres, polisilanos, polisiloxanos, y alcoxisilanos.

El catalizador contiene preferiblemente un compuesto de metal de transición como componente procatalítico. El compuesto de metal de transición se selecciona del grupo constituido por compuestos de titanio que tienen un grado de oxidación de 3 ó 4, compuestos de vanadio, compuestos de circonio, compuestos de cobalto, compuestos de níquel, compuestos de wolframio y compuestos de metales de las tierras raras, siendo particularmente preferidos tricloruro de titanio y tetracloruro de titanio.

Es preferible utilizar catalizadores que puedan soportar las temperaturas elevadas que prevalecen en el reactor de bucle. Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales para polimerización isotáctica de propileno tienen generalmente un límite de temperatura de operación aproximado de 80°C, por encima del cual aquéllos se desactivan o pierden su estereoselectividad. Esta baja temperatura de polimerización puede establecer un límite práctico sobre la eficiencia de evacuación de calor del reactor de bucle.

Un catalizador preferido a utilizar según la invención se describe en EP 591 224 que da a conocer un método para preparación de una composición de procatalizador a partir de dicloruro de magnesio, un compuesto de titanio, un alcohol inferior y un éster de ácido ftálico que contiene al menos 5 átomos de carbono. Según EP 591 224, se lleva a cabo una reacción de transesterificación a una temperatura elevada entre el alcohol inferior y el éster de ácido ftálico, en la cual los grupos éster del alcohol inferior y el éster ftálico intercambian sus posiciones.

El dicloruro de magnesio puede utilizarse como tal, o puede combinarse con sílice, v.g., por absorción de la sílice con una solución o lodo que contiene dicloruro de magnesio. El alcohol inferior utilizado puede ser preferiblemente metanol o etanol, particularmente etanol.

El compuesto de titanio utilizado en la preparación del procatalizador es preferiblemente un compuesto de titanio orgánico o inorgánico, que se encuentra en el estado de oxidación de 3 ó 4. También otros compuestos de metales de transición, tales como compuestos de vanadio, circonio, cromo, molibdeno y wolframio pueden mezclarse con el compuesto de titanio. El compuesto de titanio es usualmente un haluro u oxihaluro, un haluro organometálico, o un compuesto puramente organometálico en el cual únicamente se han unido ligandos orgánicos al metal de transición. Se prefieren particularmente los haluros de titanio, especialmente tetracloruro de titanio.

El grupo alcoxi del éster de ácido ftálico utilizado comprende al menos 5 átomos de carbono, preferiblemente al menos 8 átomos de carbono. Así, como el éster pueden utilizarse, v.g. ftalato de propilhexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisodecilo y ftalato de ditrídecilo. La ratio molar de éster de ácido ftálico y haluro de magnesio es con preferencia aproximadamente 0,2:1.

La transesterificación puede llevarse a cabo, v.g. por selección de un par éster de ácido ftálico - alcohol inferior, que espontáneamente o con ayuda de un catalizador, que no deteriora la composición del procatalizador, trans-esterifica el catalizador a temperatura elevada. Se prefiere llevar a cabo la transesterificación a una temperatura que es 110-150°C, preferiblemente 120-140°C.

El catalizador puede modificarse también como se describe en EP 1.028.985.

El catalizador preparado por el método anterior se utiliza junto con un cocatalizador organometálico y con un donante externo. Generalmente, el donante externo tiene la fórmula



en donde

R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo lineal, ramificado o cíclico alifático, o aromático;

R'' es metilo o etilo;

n es un número entero de 0 a 3;

m es número entero de 0 a 3; y

n + m es 1 a 3.

En particular, el donante externo se selecciona del grupo constituido por ciclohexil-metilmetoxi-silano (CHMMS), dicitopentil-dimetoxi-silano (DCPDMS), diisopropil-dimetoxi-silano, di-isobutil-dimetoxi-silano, y di-t-butil-dimetoxi-silano.

Como cocatalizador se utiliza un compuesto orgánico de aluminio. El compuesto orgánico de aluminio se selecciona preferiblemente del grupo constituido por trialquil-aluminio, cloruro de dialquil-aluminio y sesquicloruro de alquil-aluminio.

Según la invención, tales catalizadores se introducen típicamente sólo en el primer reactor. Los componentes del catalizador pueden alimentarse al reactor por separado o simultáneamente, o los componentes del sistema catalizador pueden ponerse previamente en contacto antes del reactor.

Dicho contacto previo puede incluir también una prepolymerización del catalizador antes de alimentarlo al reactor de polimerización propiamente dicho. En la prepolymerización, los componentes del catalizador se ponen en contacto durante un periodo breve con un monómero antes de la alimentación al reactor.

El proceso de polimerización de la invención se divide en dos etapas principales: una etapa (i) de preparación de la matriz de homopolímero de propileno, y otra etapa (ii) de preparación del copolímero elastómero (de tipo caucho) propileno-comonómero olefínico. La etapa (i) puede incluir preferiblemente un paso de prepolymerización antes de la polimerización propiamente dicha de la matriz del homopolímero de propileno. La polimerización en el reactor de prepolymerización se lleva a cabo con propileno, normalmente a una temperatura inferior que la polimerización principal. Preferiblemente, la totalidad del catalizador utilizado en el proceso de polimerización se añade al reactor de prepolymerización.

Después de la prepolymerización, la polimerización del homopolímero de propileno puede llevarse a cabo en dos pasos a fin de obtener un homopolímero bimodal de propileno. El sistema de polimerización de la etapa (i) puede comprender uno o más reactores convencionales de bucle o uno o más reactores de fase gaseosa. Preferiblemente, los reactores se seleccionan entre reactores de bucle y de fase gaseosa, y en particular la etapa (i) emplea dos reactores de bucle o un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa en serie. Esto es particularmente adecuado para producción de polipropileno bimodal. Por realización de la polimerización en los reactores de polimerización diferentes en presencia de cantidades diferentes de hidrógeno, la distribución de pesos moleculares del producto puede ampliarse y mejorarse sus propiedades mecánicas y su procesabilidad. Asimismo, es posible utilizar varios reactores de cada tipo, v.g. un reactor de bucle y dos o tres reactores de fase gaseosa o dos reactores de bucle y un reactor de fase gaseosa, en serie.

Por regla general, la temperatura del reactor de bucle es al menos 80°C, y la presión es al menos 4600-10000 kPa.

Una realización particularmente preferida de la invención comprende realizar la polimerización de la etapa (i) en un proceso que comprende reactores de bucle y de fase gaseosa en una cascada en la que el reactor de bucle opera en propileno líquido y a una temperatura de polimerización elevada de al menos 80°C, muy preferiblemente en condiciones supercríticas de temperatura y presión. El segundo paso de la polimerización se realiza en uno o más reactores de fase gaseosa a fin de ampliar la distribución de pesos moleculares del polímero de la etapa (i).

El término condiciones "supercríticas" significa que tanto la temperatura como la presión en el reactor son superiores a la temperatura y presión supercríticas correspondientes del medio de reacción. Para un medio de reacción de propileno, esto significa una temperatura de al menos 92°C y una presión de al menos 4600 kPa. El límite superior último de la temperatura es el punto de fusión del polímero resultante, pero temperaturas innecesariamente altas causan un aumento en la solubilidad del polímero. Las temperaturas preferidas están comprendidas por tanto en el intervalo de 92-110°C y particularmente 100°C como máximo. Las presiones preferidas están comprendidas dentro del intervalo de 4600-10000 kPa, más preferiblemente 5000-7000 kPa.

La polimerización subsiguiente en el o los reactores de fase gaseosa de la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura de 50-115°C, preferiblemente 60-110°C, más preferiblemente 80-105°C y una presión de 500-5000 kPa, preferiblemente 1500-3500 kPa. Preferiblemente, cuando el paso de polimerización en bucle de la etapa (i) se lleva a cabo en condiciones supercríticas, la temperatura del reactor de fase gaseosa es 85-95°C y la presión es 2000-3000 kPa.

La ratio de producción en peso (la denominada "división") entre el reactor de bucle y el reactor de fase gaseosa de la etapa (i) es 20:80 a 80:20, preferiblemente 30:70 a 70:30, más preferiblemente 40:60 a 60:40.

Como se ha mencionado anteriormente, la matriz del homopolímero consiste exclusivamente o de modo sustancialmente exclusivo en unidades repetitivas de propileno. Esto significa que es posible, aunque no preferido, añadir pequeñas cantidades de comonómeros seleccionados del grupo constituido por etileno y/o α -olefinas C_4 - C_{10} , tales como etileno, buteno, penteno, hexano y análogos, y preferiblemente etileno, al o los reactores de polimerización de la etapa (i).

El o los reactores de fase gaseosa de la etapa (i) puede(n) ser un reactor de lecho fluidizado ordinario, aunque pueden utilizarse otros tipos de reactores de fase gaseosa. En un reactor de lecho fluidizado, el lecho está constituido por las partículas de polímero formadas y en crecimiento así como catalizador todavía activo que es arrastrado con la fracción de polímero. El lecho se mantiene en estado fluidizado por introducción de componentes gaseosos, por ejemplo monómero, a una velocidad de flujo tal que haga que las partículas se comporten como un fluido. El gas de fluidización puede contener también gases portadores inertes, como nitrógeno, y también hidrógeno como modificador. El reactor fluidizado de fase gaseosa puede estar equipado con un mezclador mecánico.

El proceso anterior permite la preparación de una matriz de homopolímero de propileno que tiene alta rigidez y un grado de cristalización global incrementado. El grado de cristalización medido por DSC (calorimetría de barrido diferencial) de la matriz del homopolímero de propileno es por regla general mayor que 50%, preferiblemente 52-53%.

En la etapa (ii) del proceso de polimerización, el producto de la etapa (i) se somete a polimerización ulterior en uno o más reactores para obtención del copolímero elastómero de propileno del copolímero de propileno heterofásico de la invención.

La polimerización de la etapa (ii) se lleva a cabo como una polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores de fase gaseosa. Se prefiere particularmente que la polimerización de la etapa (ii) se lleve a cabo en un solo reactor de fase gaseosa al que se alimenta el producto de la etapa (i) junto con propileno, comonómero, e hidrógeno en caso necesario.

Como se ha mencionado anteriormente, el comonómero es al menos una olefina seleccionada del grupo constituido por etileno y α -olefinas C_4 - C_{10} , tales como etileno, buteno, penteno, hexano y análogos, y preferiblemente etileno.

El copolímero elastómero de propileno de la etapa (ii) dará al copolímero de propileno heterofásico una resistencia al impacto mejorada. Las condiciones para la copolimerización están dentro de los límites de las condiciones de producción convencionales del caucho etileno-propileno (EPM) tal como se describen las mismas v.g. en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2.^a edición, vol. 6, p. 545-558. Se forma un producto semejante a caucho si el contenido de comonómero (preferiblemente etileno) en el polímero está comprendido dentro de cierto

intervalo. Así, preferiblemente, etileno y propileno se copolimerizan para dar un elastómero en una ratio tal que la parte amorfa del copolímero contiene de 10 a 70% en peso de unidades etileno.

Se desea que el copolímero elastómero de propileno de la etapa (ii) y por tanto también el copolímero heterofásico global de propileno tengan una cantidad baja de "caucho", es decir que el valor XS debe ser bajo a fin de no afectar desfavorablemente al módulo alto buscado como objetivo del copolímero de propileno heterofásico. Por otra parte, la cantidad de caucho, expresada como el valor XS, no debería ser demasiado baja, sino suficiente para proporcionar al polímero una resistencia suficiente al impacto. Por tanto, el valor XS del copolímero de impacto etileno-propileno debería estar comprendido en el intervalo de 4-10% en peso, preferiblemente 6-8% en peso, basado en el peso del copolímero de impacto etileno-propileno.

El bajo XS deseado significa que en la etapa (ii) del proceso de polimerización debería producirse una proporción relativamente baja de copolímero elastómero etileno-propileno que tenga un bajo contenido de etileno. La polimerización estable de un copolímero elastómero etileno-propileno de este tipo con una proporción baja y contenido bajo de etileno se considera generalmente difícil. Sin embargo, la presente invención aborda este problema realizando la polimerización en la etapa (ii) con una actividad baja del catalizador. La baja actividad del catalizador en la etapa (ii) se consigue aumentando la temperatura en la etapa (i), aumentando con ello la actividad del catalizador en la etapa (i) y reduciéndola en conformidad con ello en la etapa (ii). La actividad del catalizador en la etapa (ii) se reduce adicionalmente por disminución de la temperatura de la etapa (ii). Así pues, la temperatura en la polimerización de la etapa (ii) debería ser 40-90°C, y más preferiblemente 60-70°C. La presión en la polimerización de la etapa (ii) debería ser 500-3000 kPa, preferiblemente 1000-2000 kPa.

La presión parcial de etileno en la etapa (ii) debería ser suficiente para dar un comonomero, es decir un contenido preferible de etileno de 2-7% en peso, preferiblemente 3-4% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico.

Además del copolímero de propileno heterofásico, la composición del polímero base según la presente invención puede comprender adyuvantes convencionales, tales como aditivos, cargas y agentes reforzantes.

Como ejemplos de aditivos pueden mencionarse agentes nucleantes, estabilizadores de proceso y térmicos, pigmentos y otros agentes colorantes con inclusión de negro de carbono. Dependiendo del tipo de aditivo, los aditivos pueden incluirse generalmente en cantidades de 0,01-5% en peso.

Así, preferiblemente, la composición de polímero incluye 0,05-3% en peso de uno o más agentes α - nucleantes, tales como talco, compuestos vinílicos polimerizados tales como poli(vinil-ciclohexano) (poli-VCH), dibencilideno-sorbitol (DBS), benzoato de sodio, y di(alquilbencilideno)sorbitol. Los agentes α -nucleantes dan lugar a un módulo de tracción más alto y por consiguiente una mayor rigidez de la composición de polímero. Excepto el talco, los agentes α -nucleantes se añaden usualmente en cantidades pequeñas de 0,0001-1% en peso, preferiblemente 0,001-0,7% en peso. El talco es un caso específico, dado que el mismo puede añadirse a la vez como agente nucleante y como carga. Cuando se añade como agente nucleante, el talco se añade en una cantidad de 0,05-3% en peso, preferiblemente 0,1-2% en peso.

Como ejemplos de cargas se pueden mencionar, v.g., talco, mica, carbonato de calcio, caolín y arcilla. Generalmente, las cargas se añaden en una cantidad que va desde mayor que 3 a 60% en peso. Específicamente, el talco se añade preferiblemente en una cantidad que va desde mayor que 3 a 30% en peso, el carbonato de calcio en una cantidad de 10-50% en peso, y el caolín y la arcilla en una cantidad de 10-50% en peso.

La incorporación de carga en el polímero aumenta la rigidez, es decir aumenta el módulo de elasticidad calculado a partir de la rigidez anular. Así, una adición de 10% en peso de talco aumenta el módulo de elasticidad aproximadamente en 1000 MPa; una adición de 20% en peso de talco aumenta el módulo de elasticidad aproximadamente en 1400 MPa; y una adición de 25% en peso de talco aumenta el módulo de elasticidad aproximadamente en 1800 MPa. Por consiguiente, si el polímero base (es decir la composición de polímero como tal sin adyuvantes excepto los agentes de estabilización de proceso y térmica) según la invención tiene un módulo de elasticidad de al menos 1800 MPa, éste aumenta hasta aproximadamente 2300-2500 MPa por adición de 10% en peso de talco. Correspondientemente, la adición de 20% en peso de talco aumenta el módulo de tracción hasta aproximadamente 3000-3200 MPa, y 30% en peso de talco da un módulo de tracción de aproximadamente 3700-3800 MPa.

Como ejemplos de agentes reforzantes adecuados se pueden mencionar fibras, tales como fibras de vidrio cortadas o continuas, fibras de carbono, fibras de acero y fibras de celulosa. Generalmente, las fibras se añaden en una cantidad de 5-80% en peso, preferiblemente 10-50% en peso, y más preferiblemente 15-40% en peso.

Los adyuvantes pueden incorporarse en la composición de polímero por métodos conocidos per se, v.g. por mezclado de los componentes del polímero con los adyuvantes en la relación en peso deseada utilizando un proceso por lotes o continuo. Como ejemplos de mezcladores típicos por lotes pueden mencionarse el mezclador Banbury y el mezclador de rodillos calientes. Los mezcladores continuos se ilustran por el mezclador Farrel, el co-amasador Buss, y extrusores de un solo tornillo o de tornillos gemelos.

Generalmente, las tuberías de polímero se fabrican por extrusión, o, en menor proporción, por moldeo de inyección. Una planta convencional para extrusión por tornillo de tuberías de polímero comprende un extrusor de tornillo simple o doble, una tobera, un dispositivo de calibración, equipo de refrigeración, un dispositivo de tracción, y un dispositivo para corte o para enroscado de la tubería. El polímero se extruye en una tubería desde el extrusor. Este paso de proceso requiere que la tubería tenga una resistencia en fusión suficiente a fin de que la tubería no se colapse. Esta técnica de extrusión por tornillo es muy conocida por las personas expertas y por tanto no deberían ser necesarios detalles adicionales concernientes a dicho aspecto en esta memoria.

Una vez descrita la presente invención, la misma se ilustrará a continuación mediante ejemplos no limitantes de realizaciones preferidas a fin de facilitar la comprensión de la invención.

En los ejemplos, las composiciones de copolímero de propileno heterofásico de la invención se prepararon según la realización preferida arriba descrita por polimerización en un aparato de planta piloto de una matriz de homopolímero de propileno en la etapa (i) que comprende prepolimerización en un reactor de prepolimerización, polimerización en un primer paso en un reactor de bucle, y polimerización en un segundo paso en un reactor de fase gaseosa (GPR1); y subsiguientemente polimerización en la etapa (ii) de un copolímero elastómero etileno-propileno en un reactor de fase gaseosa (GPR2). Las composiciones de copolímero de propileno heterofásico obtenidas se peletizaron luego y se transformaron en tuberías lisas de 110 mm de diámetro exterior (OD) y 4 mm de espesor de pared por extrusión de una manera conocida per se. La composición contenía aproximadamente 0,8% en peso de estabilizadores térmicos y de proceso.

En los ejemplos se dan las condiciones de polimerización y las propiedades de los polímeros y tuberías obtenidos.

Ejemplos 1-3

En estos ejemplos de referencia, las condiciones de polimerización en el reactor de bucle y GPR1, es decir para la polimerización de la matriz de propileno homopolímero, eran aproximadamente iguales. Para la polimerización del copolímero elastómero etileno-propileno en GPR2, la temperatura de polimerización se mantuvo a 70,0°C en los Ejemplos 1 y 2, pero la presión parcial de propileno se aumentó en el Ejemplo 2. En el Ejemplo 3, la temperatura de polimerización en GPR2 se redujo a 60,0°C.

Los detalles concernientes a las condiciones de polimerización se dan en la Tabla 1. En la Tabla 2, se dan los resultados de los tests de los polímeros y tuberías obtenidos en los Ejemplos 1-3.

Tabla 1

Condiciones de polimerización y propiedades del polímero			
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
<u>Etapa (i)</u>			
<u>Bucle</u>			
Temp (°C)	80,0	80,0	80,0
Presión (kPa)	5500	5500	5500
División (%)	50,2	50,3	48,6
MFR (10/230) (g/10 min)	0,61	0,8	0,83
<u>GPR1</u>			
Temp (°C)	85,0	85,0	85,0
Presión (kPa)	2050	2050	2050
División (%)	49,8	49,7	51,4
MFR (2/230) (g/10 min)	0,34	0,37	0,33

(continuación)

<u>Etapas (ii)</u>			
<u>GPR2</u>			
Temp (°C)	70,0	70,0	60,0
Presión parcial de propileno (kPa)	413	551	456
MFR (2/230) (g/10 min)	0,31	0,31	0,30
XS (%)	6,3	6,2	7,0
AM (%)	6,3	5,5	5,8
Etileno total (%)	3	3,1	3,0
SHI _{0/50}	16	15	12

Tabla 2

Propiedades polímero/tubería			
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Diámetro interior, D ₁ (mm)	101,80	101,85	101,96
Espesor de pared, t (mm)	4,458	4,173	4,122
Rigidez anular, S (N/m ²) ¹⁾	11250	10420	9448
Módulo E, E (MPa) ²⁾	1800	2050	1930
Módulo E, E (MPa) ³⁾	1930	1880	1870
Resistencia al impacto, Charpy (ISO 179/1eA)			
0°C (kJ/m ²)	6,4	6,4	7,8
-20°C (kJ/m ²)	4	4	4,3
Resistencia al impacto, H ₅₀ (EN1411, OD 110 mm, -20°C) (m)	3,9	3,9	>4,0
Resistencia de la tubería a la presión, (EN921, OD 110 mm; hs/modo de fallo ⁴⁾)			
80°C, 4,2 MPa	1013/I	708/I	1218/I
95°C, 2,5 MPa	1680/1680 /I/I	1700/1700 /I/I	1700/1700/ 1/1
1) Las medidas se realizaron sobre piezas de test 21 ± 2 días después de la extrusión			
2) Valor calculado según la fórmula (I)			
3) Según ISO 527			
4) R = en operación, B = rotura; I = interrumpido			

5

Por los resultados de la Tabla 2, es evidente que las tuberías tienen un módulo de elasticidad o rigidez muy alto de aproximadamente 1800 MPa o más combinado con una resistencia elevada al impacto a temperaturas bajas, y una alta resistencia de la tubería a la presión, es decir una resistencia elevada al crecimiento lento de grietas.

10 Ejemplos 4-5

En estos ejemplos de referencia, las condiciones de polimerización para la etapa (ii) eran aproximadamente iguales, mientras que la polimerización de la matriz de homopolímero de propileno en el reactor de bucle se llevó a cabo en condiciones supercríticas.

15

Los detalles concernientes a las condiciones de polimerización y las propiedades del polímero y la tubería se dan en la Tabla 3 y la Tabla 4, respectivamente.

Tabla 3

Condiciones de polimerización y propiedades del polímero		
	Ej. 4	Ej. 5
<u>Etapas (i)</u>		
<u>Bucle</u>		
Temp (°C)	93,0	93,0
Presión (kPa)	5500	5500
División (%)	49,6	48,9
MFR (10/230) (g/min)	0,77	0,75
<u>GPR1</u>		
Temp (°C)	85,0	85,0
Presión (kPa)	2900	2900
División (%)	50,4	51,1
MFR (2/230) (g/10 min)	0,27	0,28
<u>Etapas (ii)</u>		
<u>GPR2</u>		
Temp (°C)	70,0	70,0
Presión parcial de propileno (kPa)	431	437
MFR (2/230) (g/10 min)	0,25	0,27
XS (%)	6,2	6,2
AM (%)	5,8	5,8
Etileno total (%)	2,9	3,1
SHI _{0/50}	11	12

Tabla 4

Propiedades polímero/tubería		
	Ej. 4	Ej. 5
Diámetro interior, D ₁ (mm)	101,77	101,69
Espesor de pared, t (mm)	4,215	4,253
Rigidez anular, S (N/m ²) ¹⁾	9885	10070
Módulo E, E (MPa) ²⁾	1890	1870
Módulo E, E (MPa) ³⁾	1850	1840
Resistencia al impacto, Charpy (ISO 179/1eA)		
0°C (kJ/m ²)	6,6	7,3
-20°C (kJ/m ²)	3,9	4,2
Resistencia al impacto, H ₅₀ (EN1411, OD 110 mm, -20°C) (m)	4,0	>4,0
Resistencia de la tubería a la presión, (EN921, OD 110 mm; hs/modo de fallo ⁴⁾)		

(continuación)

80°C, 4,2 MPa	432/R	432/R
95°C, 2,5 MPa	1700/1700/I/I	1680/1680/I/I
1) Las medidas se realizaron sobre piezas de test 21 ± 2 días después de la extrusión 2) Valor calculado según la fórmula (I) 3) Según ISO 527 4) R = en operación; B = rotura; I = interrumpido		

- 5 Por los resultados de las Tablas 3-4, es evidente que también en estos ejemplos se obtuvieron tuberías con una combinación de propiedades muy deseable, es decir módulo de elasticidad alto, resistencia elevada al impacto, y alta resistencia de la tubería a la presión .

Ejemplos 6-7

- 10 Estos ejemplos ilustran el efecto de la adición de talco a la composición de polímero de la invención.

La composición de polímero de la tubería según el Ejemplo 6 era la misma que la del Ejemplo 3, excepto por la incorporación de 1% en peso de talco.

- 15 La composición de polímero del Ejemplo 7 se produjo análogamente a la de los Ejemplos 4-5. Las condiciones de polimerización se dan en la Tabla 5. Como en el Ejemplo 6, se incorporó 1% en peso de talco en la composición de polímero del Ejemplo 7 por mezcladura antes de extrudir la composición en una tubería.

Las propiedades del polímero y la tubería se dan en la Tabla 6.

20

Tabla 5

Condiciones de polimerización y propiedades del polímero	
	Ej. 7
<u>Etapas (i)</u>	
<u>Bucle</u>	
Temp (°C)	93,0
Presión (kPa)	5500
División (%)	48,5
MFR (10/230) (g/min)	0,65
<u>GPR1</u>	
Temp (°C)	85,0
Presión (kPa)	2900
División (%)	51,5
MFR (2/230) (g/10 min)	0,27
<u>Etapas (ii)</u>	
<u>GPR2</u>	
Temp (°C)	70,0
Presión parcial de propileno (kPa)	428
MFR (2/230) (g/10 min)	0,27
XS (%)	7,7

(continuación)

AM (%)	5,8
Etileno total (%)	2,7
SHI _{0/50}	12

Tabla 6

Propiedades polímero/tubería		
	Ej. 6	Ej. 7
Diámetro interior, D ₁ (mm)	101,96	101,82
Espesor de pared, t (mm)	4,222	4,242
Rigidez anular, S (N/m ²) ¹⁾	10190	10210
Módulo E, E (MPa) ²⁾	1940	1910
Módulo E, E (MPa) ³⁾	1990	1940
Resistencia al impacto, Charpy (ISO 179/1eA)		
0°C (kJ/m ²)	8,3	7,8
-20°C (kJ/m ²)	4,9	4,6
Resistencia al impacto, H ₅₀ (EN1411, OD 110 mm, -20°C) (m)	>4,0	>4,0
Resistencia de la tubería a la presión, (EN921, OD 110 mm; hs/modo de fallo ⁴⁾)		
80°C, 4,2 MPa	2304/2304/2280/R/R/R	432/R
95°C, 2,5 MPa	2376/2376/2376/R/R/R	1700/1700/I/I
1) Las medidas se realizaron sobre piezas de test 21 ± 2 días después de la extrusión 2) Valor calculado según la fórmula (I) 3) Según ISO 527 4) R = en operación; B = rotura; I = interrumpido		

- 5 Por los resultados de la Tabla 6, es evidente que la incorporación de una pequeña cantidad de talco mejora las propiedades de la tubería y da como resultado un mayor módulo de elasticidad, mayor resistencia al impacto, y mayor resistencia de la tubería a la presión .

Ejemplos Comparativos 1-2

- 10 Como comparación, se fabricaron tuberías a partir de composiciones de copolímero de propileno heterofásico de la técnica anterior y se testaron. Los detalles de las composiciones se dan en la Tabla 7.

Tabla 7

Condiciones de polimerización y propiedades del polímero	
	Ej. Comp. 1-2
<u>Etapas (i)</u>	
<u>Bucle</u>	
Temp (°C)	80
Presión (kPa)	5416

(continuación)

División (%)	34
MFR (10/230) (g/min)	0,8
<u>GPR1</u>	
Temp (°C)	85
Presión (kPa)	1975
División (%)	66
MFR (2/230) (g/10 min)	0,30
<u>Etapas (ii)</u>	
<u>GPR2</u>	
Temp (°C)	70
Presión (kPa)	1185
Presión parcial de propileno (kPa)	302
MFR (2/230) (g/10 min)	0,28
XS (%)	10,2
AM (%)	10,0
Etileno total (%)	3,1
SHI _{0/50}	13

- 5 Antes de la extrusión de las composiciones en tuberías, la composición del Ejemplo Comparativo 2 se mezcló primeramente con 2,5% en peso de talco. Las propiedades de las tuberías según los Ejemplos Comparativos 1-2 se dan en la Tabla 8.

Tabla 8

Propiedades polímero/tubería		
	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2
Diámetro interior, D ₁ (mm)	101,71	101,71
Espesor de pared, t (mm)	4,145	4,187
Rigidez anular, S (N/m ²) ¹⁾	8389	9482
Módulo E, E (MPa) ²⁾	1689	1770
Módulo E, E (MPa) ³⁾	1760	1940
Resistencia al impacto, H ₅₀ (EN1411, OD 110 mm, -20°C) (m)	>4,0	>4,0
Resistencia de la tubería a la presión, (EN921, OD 32 mm) 80°C, 4,2 MPa		
hs	90/390/502	302/418/294
Modo de fallo 95°C, 2,5 MPa	B/B/B	B/B/B
hs	1210/1306/ 1118 (OD110)	1280/1412/ 1143
Modo de fallo	B/B/B	B/B/B
1) Las medidas se realizaron sobre piezas de test 21 ± 2 días después de la extrusión		
2) Valor calculado según la fórmula (I)		
3) Según ISO 527		

Por los resultados de la Tabla 8, es evidente que las tuberías de la composición de la técnica anterior tenían un módulo de elasticidad menor que las de la presente invención. Ni siquiera con la incorporación de talco la tubería de la composición de polímero de la técnica anterior alcanzaba el módulo de elasticidad muy alto de las tuberías según la presente invención.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de propileno para una tubería de polímero sin presión, c a r a c t e r i z a d a por que la composición de polímero de propileno comprende un polímero de polipropileno base, y el polímero de propileno base es un copolímero de propileno heterofásico que tiene una matriz de un homopolímero bimodal de propileno y una fase dispersa de un copolímero elastómero de propileno y al menos un comonomero olefínico seleccionado del grupo constituido por etileno y α -olefinas C_4 - C_{10} ; tiene un contenido de comonomero de 2-7% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico; tiene una tasa de fluidez en fusión MFR (2/230), determinada según ISO 1133 C4, de 0,1-2,0 g/10 min; tiene una distribución amplia de pesos moleculares como se define por su índice reológico de fluidificación por cizalladura, $SHI_{0/50}$, medida a 200°C de 9-30; tiene un módulo de tracción, determinado según ISO 597-2/1B a 1 mm/min y 23°C de al menos 1800 MPa; tiene una resistencia al impacto, determinada según ISO 179/1eA de al menos 6 kJ/m² a 0°C y al menos 2 kJ/m² a -20°C; la composición de polímero de propileno comprende un agente nucleante; y el copolímero de propileno heterofásico tiene un contenido de material soluble en xileno (XS) de 4-10% en peso; en donde la bimodalidad del homopolímero de propileno se refiere a la distribución de pesos moleculares que es la gráfica de la fracción de polímero en función de su peso molecular.
2. Una composición según la reivindicación 1, en donde el comonomero olefínico es etileno.
3. Una composición según la reivindicación 1 ó 2, en donde la composición incluye adyuvantes seleccionados de aditivos, cargas y agentes reforzantes.
4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el copolímero de propileno heterofásico tiene una tasa de fluidez en fusión MFR (2/230) de 0,2-0,5 g/10 min.
5. Una tubería de polímero sin presión, c a r a c t e r i z a d a por que la tubería de polímero se prepara por una composición de polímero de propileno donde la composición de polímero de propileno comprende un polímero de propileno base, y el polímero de propileno base es un copolímero de propileno heterofásico que tiene una matriz de un homopolímero bimodal de propileno y una fase dispersa de un copolímero elastómero de propileno y al menos un comonomero olefínico seleccionado del grupo constituido por etileno y α -olefinas C_4 - C_{10} ; tiene un contenido de comonomero de 2-7% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico; tiene una tasa de fluidez en fusión MFR (2/230) determinada según ISO 1133 C4, de 0,1-2,0 g/10 min; tiene una distribución amplia de pesos moleculares como se define por su índice reológico de fluidificación por cizalladura, $SHI_{0/50}$, medida a 200°C de 9-30; tiene un módulo de tracción, determinado según ISO 527-2/1B a 1 mm/min y 23°C de al menos 1800 MPa; tiene una resistencia al impacto, determinada según ISO 179/1eA de al menos 6 kJ/m² a 0°C y al menos 2 kJ/m² a -20°C; la composición de polímero de propileno comprende un agente nucleante; la composición de propileno heterofásico tiene un contenido de material soluble en xileno (XS) de 4-10% en peso; y la tubería tiene un módulo E, calculado a partir de la rigidez anular, determinada según EN ISO 9969 para una tubería que tiene un diámetro de 110 mm y un espesor de pared de 4 mm a 23°C, de al menos 1800 MPa, realizándose dicho cálculo según la fórmula (I):
$$E = \text{Rigidez anular} \times 12 \times [(D - t) / t]^3 \quad (I)$$
donde
E es el módulo de elasticidad en MPa,
D es el diámetro exterior de la tubería en mm, y
t es el espesor de pared de la tubería en mm,
en donde la bimodalidad del homopolímero de propileno se refiere a la distribución de pesos moleculares que es la gráfica de la fracción de polímero en función de su peso molecular.
6. Una tubería según la reivindicación 5, en donde el comonomero es etileno.
7. Una tubería según la reivindicación 5 ó 6, en donde la composición del polímero de propileno comprende adyuvantes seleccionados de aditivos, cargas y agentes reforzantes.

8. Una tubería según la reivindicación 7, en donde la composición comprende talco en una cantidad de hasta 30% en peso.
9. Una tubería según una cualquiera de las reivindicaciones 5-8, en donde el polímero base de propileno tiene un módulo de tracción de hasta 2500 MPa.
10. Una tubería según una cualquiera de las reivindicaciones 5-9, en donde el copolímero de propileno heterofásico tiene una tasa de fluidez en fusión MFR (2/230) de 0,2-0,5 g/10 min.
11. Una tubería según una cualquiera de las reivindicaciones 5-10, en donde la tubería tiene una resistencia de la tubería a la presión, determinada según EN 921 en condiciones con agua en una tubería con diámetro exterior/espesor de pared 32 mm/3,0 mm o 110 mm/4,0 mm, mayor que 200 horas a 4,2 MPa/80°C y mayor que 1500 horas a 2,5 MPa/95°C.
12. Un proceso de preparación de una composición de polímero para una tubería de polímero sin presión, **caracterizado por que** la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador Ziegler-Natta estereoespecífico que incluye un donante de electrones:
 - (i) una matriz de homopolímero bimodal de propileno, en dos pasos secuenciales, utilizando un reactor de bucle a una temperatura de al menos 80°C y una presión de 4600-10000 kPa y un reactor de fase gaseosa, en donde la ratio de producción en peso entre el reactor de bucle y el reactor de fase gaseosa es 20:80 a 80:20; y
 - (ii) un copolímero elastómero de propileno y al menos un comonomero olefínico seleccionado del grupo constituido por etileno y α -olefinas C_4 - C_{10} en al menos un reactor de fase gaseosa a una temperatura inferior a la de la etapa (i);para obtener un polímero base de copolímero de propileno heterofásico que comprende una matriz de dicho homopolímero bimodal de propileno y una fase dispersa de dicho copolímero elastómero de propileno; teniendo dicho copolímero de propileno heterofásico un contenido de comonomero de 2-7% en peso, basado en el peso del copolímero de propileno heterofásico; una tasa de fluidez en fusión MFR (2/230) determinada según ISO 1133 C4, de 0,1-2,0 g/10 min; una distribución amplia de pesos moleculares como se define por su índice reológico de fluidificación por cizalladura, $SHI_{0/50}$, medida a 200°C de 9-30; un módulo de tracción, determinado según ISO 527-2/1B a 1 mm/min y 23°C de al menos 1800 MPa; una resistencia al impacto, determinada según ISO 179/1eA de al menos 6 kJ/mm² a 0°C y al menos 2 kJ/m² a -20°C; y un contenido de material soluble en xileno (XS) de 4-10% en peso; y la composición de polímero de propileno comprende un agente nucleante, en donde la bimodalidad del homopolímero de propileno se refiere a la distribución de pesos moleculares que es la gráfica de la fracción de polímero en función de su peso molecular.
13. Un proceso según la reivindicación 12, en donde el comonomero olefínico es etileno.
14. Un proceso según la reivindicación 12 ó 13, en donde la polimerización en el reactor de bucle se lleva a cabo en condiciones supercríticas.
15. Un proceso según la reivindicación 14, en donde la polimerización en el reactor de bucle se lleva a cabo a una temperatura de 92-100°C y una presión de 4600-10000 kPa.
16. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 12-15, en donde la polimerización en la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de 40-90°C y una presión de 500-3000 kPa.
17. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 12-16, en donde la polimerización en el reactor de fase gaseosa de la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura de 50-115°C y una presión de 500-5000 kPa.