

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 670**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2011 PCT/EP2011/059421**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11160945**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2011 E 11723965 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2585530**

54 Título: **Caños y composición de poliolefina para la fabricación de los mismos**

30 Prioridad:

29.06.2010 US 398656 P
23.06.2010 EP 10167035

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.01.2018

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga, 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

GALVAN, MONICA;
CAVALIERI, CLAUDIO;
TISI, FRANCESCA y
CAPUTO, TIZIANA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 650 670 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

Caños y composición de poliolefina para la fabricación de los mismos.

La presente invención se refiere a una composición heterofásica en base a polipropileno que contiene unidades derivadas de 1-hexeno y al uso de dicha composición para la producción de caños.

5 Con frecuencia se utilizan materiales poliméricos para fabricar caños con varios fines, tales como el transporte de fluidos, durante el cual el fluido puede estar presurizado o no.

10 En caños presurizados, el fluido transportado puede tener diferentes temperaturas, normalmente en el rango de aproximadamente 0°C a aproximadamente 70°C. Estos caños se fabrican típicamente de poliolefinas, usualmente polietileno o polipropileno. Las temperaturas, por ejemplo en un caño para agua caliente, típicamente utilizado con fines de fontanería y calefacción, varían entre 30°C y 70°C, lo que significa que el caño debe ser capaz de soportar una temperatura más alta que la indicada para garantizar un uso seguro a largo plazo. La buena resistencia térmica del polipropileno en comparación con otras poliolefinas es particularmente útil para aplicaciones tales como caños para agua caliente, como se mencionó anteriormente.

15 Otro problema del caño obtenido con materiales poliméricos es la manipulación. Durante su manipulación, el caño puede romperse debido a daños accidentales. Es por este motivo que se requiere una alta resistencia al impacto Izod.

El documento WO-A1-2005/040271 se refiere a caños que comprenden una resina formada a partir de

(A) 70 a 90%p de un copolímero aleatorio que comprende unidades de propileno y de 0,2 a 5%p, preferiblemente de 0,5 a 2%p de unidades de una α -olefina C_2-C_{10} , que tiene una MFR de 0,1 - 5 g/10 min, y

20 (B) 10 a 30%p de un elastómero que comprende unidades de propileno y de 30 a 55%p, preferiblemente de 40 a 50%p, de unidades de etileno. La MFR de la resina es de 0,1 a 2 g/10mins. La resina comprende preferiblemente al menos 80% de la fracción del copolímero aleatorio, más preferiblemente entre 82% y 88%.

En los ejemplos, el copolímero aleatorio de propileno (A) comprende unidades de 1-hexeno y el contenido de etileno en el elastómero (B) es igual a 45%p.

25 El documento WO 2006/114358 se refiere a un caño roscado de una o múltiples capas, en donde al menos una capa es producida a partir de una composición de poliolefina que comprende:

(A) 65-90%p de una composición de polipropileno heterofásica que comprende (porcentajes expresados en base a la composición de polipropileno):

30 (1) 65-95%p de un polímero de propileno seleccionado de homopolímero de propileno y co- y terpolímeros de propileno con un comonomero seleccionado de etileno, una alfa-olefina C_4-C_{10} y una mezcla de los mismos, conteniendo dicho polímero 0,1-10%p de unidades de comonomero, siendo insoluble en xileno a 25°C en una cantidad superior a 85%p, teniendo un índice de polidispersidad que varía de 4 a 13 y un valor de viscosidad intrínseca de más de 2,2 dl/g; y

35 (2) 5-35%p de un polímero de etileno de olefina o una alfa-olefina C_4-C_{10} que tiene un contenido de etileno que varía de 15 a 85%p y una viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno de al menos 1,4 dl/g; en donde la relación entre el valor de viscosidad intrínseca del polímero de propileno (1) y el del polímero de olefina (2) varía de 0,45 a 1,6; y

(B) 10-35%p de al menos una carga seleccionada de entre carbonato de calcio, talco, wollastonita o mezclas de los mismos.

40 El documento WO 2005/040271 se refiere a un caño que comprende una composición de poliolefina heterofásica que comprende:

1) 70-90% en peso de un copolímero aleatorio de propileno con 0,5-6% en peso de 1-hexeno,

2) 10-30% en peso de un polímero de etileno con una alfa-olefina C_3-C_{10} y opcionalmente un dieno,

45 en donde el polímero de etileno tiene un contenido de etileno mayor que 45% en peso y un valor de viscosidad intrínseca de 3 a 5 dL/g.

El solicitante descubrió que es posible mejorar las propiedades de las resinas heterofásicas ajustando las distintas variables de forma de obtener una resina que tenga un equilibrio mejorado entre la rigidez, tal como se muestra mediante los valores de módulo de flexión y propiedades de tensión, y la resistencia a la rotura ambiental.

ES 2 650 670 T3

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es una composición de polipropileno heterofásica que comprende (porcentaje en peso referido a la suma de los componentes A) y B):

A) de 85% a 92% de un copolímero de propileno aleatorio que contiene de 0,1 a 1,4%, más preferiblemente de 0,3 a 0,9%, incluso más preferiblemente de 0,3 a 0,7% de unidades derivadas de 1-hexeno; teniendo dichos copolímeros de propileno aleatorios:

- una Velocidad de flujo en estado fundido: medida de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 5 Kg) que varía de 0,3 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,5 a 3 g/10 min, más preferiblemente de 1,0 a 2,0 g/10 min;

- un índice de polidispersidad (PI) que varía de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 6.

B) de 8% a 15% de un copolímero de propileno y etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 51% a 54%, incluso más preferiblemente de 51% a 53%;

en donde la composición de polipropileno heterofásica está dotada de una Velocidad de flujo en estado fundido: medida de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 5 Kg) que varía de 0,5 a 5,0 g/10min, preferiblemente de 0,5 a 3,0 g/10min, y una viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno a temperatura ambiente que varía de 2,0dl/g a 5,0dl/g, preferiblemente de 2,5dl/g a 5,5dl/g, más preferiblemente de 3,0dl/g a 5,0dl/g, incluso más preferiblemente de 3,5dl/g a 4,5dl/g.

Preferiblemente, la fracción soluble en xileno a temperatura ambiente de la composición de polipropileno heterofásica cumple con la siguiente relación:

$$XS < \%B + 3$$

En donde Xs es la fracción soluble en xileno y %B es la cantidad (porcentaje) de componente B);

preferiblemente, la relación es $XS < \%B + 2,5$, más preferiblemente $XS < \%B + 1$, incluso más preferiblemente $XS < \%B$.

Preferiblemente, la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención está dotada de un módulo de flexión mayor que 1200 MPa, preferiblemente mayor que 1300 MPa, más preferiblemente mayor que 1400 MPa, incluso más preferiblemente mayor que 1500 MPa.

El término "copolímero", tal como se utiliza en la presente solicitud de patente, también se refiere a copolímeros preparados por la polimerización de dos tipos diferentes de monómeros.

La composición de polipropileno heterofásica de la presente invención puede usarse ventajosamente para la preparación de caños.

Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención es un caño que comprende la composición de polipropileno heterofásica de la presente invención.

Preferiblemente, el caño de acuerdo con la presente invención muestra una resistencia a la presión hidráulica (método ISO 1167-1, medido en un caño con un diámetro nominal de 32 mm y un espesor de pared de 2,9 mm) medida a 80°C y una presión de 4,2 MPa mayor que 3000 horas, más preferiblemente mayor que 4000 horas, incluso más preferiblemente mayor que 5000, horas incluso más preferiblemente mayor que 5500 horas.

Preferiblemente, el caño de acuerdo con la presente invención muestra una resistencia a la presión hidráulica (método ISO 1167-1, medido en un caño con un diámetro nominal de 32 mm y un espesor de pared de 2,9 mm) medida a 95°C y una presión de 2 MPa mayor que 5000 horas, más preferiblemente mayor que 6000 horas, incluso más preferiblemente mayor que 7000 horas, incluso más preferiblemente mayor que 7700 horas.

El término "caño", tal como se utiliza en la presente, también incluye conexiones para caños, válvulas y todas las piezas que son comúnmente necesarias para, por ejemplo, un sistema de cañería de agua caliente. También se incluyen dentro de la definición caños de una o múltiples capas, en donde, por ejemplo, una o más de las capas es una capa de metal y que puede incluir una capa adhesiva.

La composición de poliolefina heterofásica también puede usarse para la fabricación de artículos además de caños, tales como artículos resistentes a los impactos que deben exhibir buenas propiedades mecánicas, incluso a bajas temperaturas, por ejemplo, parachoques de automóviles y similares.

Estos artículos pueden fabricarse mediante varios procesos industriales conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, moldeado, extrusión y similares.

En otra realización de la invención, la composición de poliolefina heterofásica comprende, además, un agente de carga inorgánica en una cantidad que varía de 0,5 a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de dicha composición de polipropileno heterofásica. Ejemplos típicos de dichos agentes de carga son carbonato de calcio,

sulfato de bario, dióxido de titanio y talco. Se prefieren el talco y el carbonato de calcio. Varios de los agentes de carga también pueden tener un efecto de nucleación, tal como el talco, que es además un agente de nucleación. La cantidad de agente de nucleación es típicamente de entre 0,5 y 5%p con respecto a la cantidad de polímero.

5 La composición de poliolefina heterofásica de la invención también es adecuada para proporcionar caños de polipropileno con paredes de cualquier configuración que no sean las que tienen una superficie interna y externa lisa. Ejemplos son caños con una pared tipo sándwich, caños con una construcción de pared hueca con cavidades que se extienden longitudinalmente, caños con una construcción de pared hueca con cavidades en espiral, caños con una superficie interna lisa y una superficie externa compacta o hueca, con forma de espiral o acanalada de forma anular, independientemente de la configuración de los respectivos extremos del caño. Los caños y artículos hechos con la composición de poliolefina heterofásica de la invención también muestran muy buenas propiedades de deformación y opacidad.

10 La composición de poliolefina heterofásica puede prepararse de acuerdo con procesos de polimerización bien conocidos.

15 El proceso para preparar la composición heterofásica mencionada anteriormente puede llevarse a cabo mediante una polimerización secuencial que comprende al menos dos pasos secuenciales, en donde los componentes A) y B) se preparan en pasos separados posteriores, operando en cada paso, excepto en el primer paso, en presencia del polímero formado y el catalizador usado en el paso precedente. El catalizador se agrega preferiblemente solo en el primer paso porque su actividad a menudo es tal que se mantendrá activo para todos los pasos posteriores. El componente A) se prepara preferiblemente en una única etapa de polimerización. El orden de las etapas de polimerización no es una característica fundamental del proceso. Sin embargo, el componente A) preferiblemente se prepara antes del componente B).

20 La polimerización puede ocurrir en fase líquida, fase gaseosa o fase líquida-gaseosa.

25 Por ejemplo, es posible llevar a cabo la etapa de polimerización del propileno usando propileno líquido como diluyente y la siguiente etapa de copolimerización en fase gaseosa, sin etapas intermedias, excepto la desgasificación parcial del propileno.

Ejemplos de reactores adecuados son reactores agitados de operación continua, reactores en bucle, reactores de lecho fluidizado o reactores de lecho en polvo agitados horizontalmente o verticalmente. Por supuesto, la reacción también puede llevarse a cabo en una pluralidad de reactores conectados en serie.

30 Es posible llevar a cabo la polimerización en una cascada de reactores en fase gaseosa agitados que estén conectados en serie y en los que el lecho de reacción pulverulento se mantiene en movimiento mediante un agitador vertical. El lecho de reacción en general comprende el polímero que es polimerizado en el reactor respectivo.

El tiempo de reacción, la presión y la temperatura con relación a los pasos de polimerización no son críticos pero es mejor si la temperatura se encuentra entre 20 y 150°C, en particular entre 50 y 100°C. La presión puede ser atmosférica o superior.

35 La regulación del peso molecular se lleva a cabo usando reguladores conocidos, en particular hidrógeno.

40 De acuerdo con una realización particularmente preferida, dichas composiciones de poliolefina heterofásicas se preparan mediante un proceso de polimerización secuencial que comprende la preparación del componente A) en un primer aparato de polimerización en fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas y un segundo paso en el que se prepara el copolímero de propileno-etileno mediante polimerización de los monómeros en un reactor de lecho fluidizado separado.

Un aparato de polimerización en fase gaseosa que realiza el primer paso del proceso se ilustra en la solicitud de patente EP-A1-782587.

45 En detalle, dicho proceso comprende alimentar uno o más monómeros a dichas zonas de polimerización en presencia de catalizador en condiciones de reacción y recoger el producto polimérico de dichas zonas de polimerización. En dicho proceso, las partículas de polímero en crecimiento fluyen hacia arriba a través de una (primera) de dichas zonas de polimerización (tubo ascendente) en condiciones de fluidización rápidas, dejan dicho tubo ascendente e ingresan en otra (segunda) zona de polimerización (tubo descendente) a través del cual fluyen hacia abajo en una forma densificada bajo la acción de gravedad, dejan dicho tubo descendente y se reintroducen en el tubo ascendente, estableciendo así una circulación de polímero entre el tubo ascendente y el tubo descendente.

50 En el tubo descendente se alcanzan valores altos de densidad del sólido, lo cual se acerca a la densidad en masa del polímero. Por lo tanto, puede obtenerse una ganancia positiva en la presión a lo largo de la dirección de flujo de manera que se vuelve posible reintroducir el polímero en el tubo ascendente sin la ayuda de medios mecánicos

especiales. De esta manera, se configura una circulación en "bucle" que se define por el equilibrio de presiones entre las dos zonas de polimerización y por la pérdida de carga introducida en el sistema.

5 En general, la condición de rápida fluidización en el tubo ascendente se establece al alimentar una mezcla gaseosa que comprende los monómeros relevantes a dicho tubo ascendente. Es preferible que la alimentación de la mezcla gaseosa se realice por debajo del punto de reintroducción del polímero en dicho tubo ascendente mediante el uso, cuando sea apropiado, de medios distribuidores de gas. La velocidad de gas de transporte en el tubo ascendente es más alta que la velocidad de transporte en condiciones de operación y es preferiblemente de 0,8 a 15 m/s.

10 En general, el polímero y la mezcla gaseosa que salen del tubo ascendente se transportan a una zona de separación de sólido/gas. La separación de sólido/gas puede realizarse usando medios de separación convencionales. Desde la zona de separación, el polímero ingresa al tubo descendente. La mezcla gaseosa que deja la zona de separación se comprime, enfría y transfiere, si es apropiado con la adición de monómeros de recarga y/o reguladores del peso molecular, al tubo ascendente. La transferencia puede realizarse por medio de una línea de reciclaje para la mezcla gaseosa.

15 El control del polímero que circula entre las dos zonas de polimerización puede realizarse midiendo la cantidad de polímero que deja el tubo descendente usando medios adecuados para controlar el flujo de sólidos, tales como válvulas mecánicas.

Los parámetros de operación, tales como la temperatura, son aquellos que son comunes en el proceso de polimerización de olefinas en fase gaseosa, por ejemplo entre 50 y 120°C.

20 La presión de trabajo es en general de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente de entre 1,5 y 6 MPa. De manera ventajosa, al menos un gas inerte se mantiene en las zonas de polimerización, en tales cantidades que la suma de las presiones parciales de los gases inertes es preferiblemente entre 5 y 80% de la presión total del gas. El gas inerte puede ser nitrógeno o propano, por ejemplo.

25 El polímero que abandona dicho aparato de polimerización se descarga desde el tubo descendente hasta un separador de gases-sólidos y luego se recoge y transfiere a la segunda etapa, que preferiblemente se lleva a cabo en un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado convencional funcionando en condiciones convencionales de temperatura y presión.

30 Preferiblemente, los diversos componentes catalizadores son alimentados al tubo ascendente en cualquier punto de dicho tubo ascendente. Sin embargo, también pueden alimentarse en cualquier punto del tubo descendente. El catalizador puede estar en cualquier estado físico y, por lo tanto, pueden usarse catalizadores en estado sólido o líquido.

35 Los catalizadores preferidos a ser utilizados en el presente proceso de polimerización son catalizadores Ziegler-Natta que comprenden un componente de catalizador sólido que incluye un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno, y un compuesto donante de electrones, ambos soportados en un haluro de magnesio en forma activa como soporte preferido, opcionalmente con sílice como cosoporte. Los catalizadores que tienen las características antemencionadas son bien conocidos en la literatura de patentes; particularmente ventajosos son los componentes de catalizadores sólidos utilizados en las catálisis descritas en los documentos de patente US-A-4399054, EP-A2-045977 y EP-A2-395083.

40 Los componentes de catalizadores usados en dichos catalizadores comprenden, como compuestos donantes de electrones (compuestos donantes de electrones internos), compuestos seleccionados del grupo que consiste en éteres, cetonas, lactonas, compuestos que contienen átomos de N, P y/o S y ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos. En particular, los compuestos donantes de electrones adecuados son ésteres de ácido ftálico, tales como diisobutilo, dioctilo, difenilo y ftalato de bencilbutilo y ésteres de ácidos succínicos.

Compuestos donantes de electrones internos particularmente adecuados se seleccionan de los succinatos divulgados en la solicitud de patente internacional WO-A1-00/63261.

45 Otros donantes de electrones particularmente adecuados son 1,3-diéteres descritos, por ejemplo, en las solicitudes de patente europeas EP-A1-361493 y EP-A1-728769.

50 La preparación de los componentes de catalizador mencionados anteriormente se lleva a cabo de acuerdo con varios métodos. Por ejemplo, un aducto de $MgCl_2 \cdot nROH$ (en particular en la forma de partículas esféricas) en donde n es en general de 1 a 3 y ROH es etanol, butanol o isobutanol, se hace reaccionar con un exceso de $TiCl_4$ que contiene el compuesto donante de electrones. La temperatura de reacción en general es de 80 a 120°C. El sólido se aísla entonces y se hace reaccionar una vez más con $TiCl_4$, en presencia o ausencia del compuesto donante de electrones, después de lo cual se separa y se lava con alícuotas de un hidrocarburo hasta que todos los iones de cloro hayan desaparecido. En el componente catalizador sólido el compuesto de titanio, expresado como Ti, se presenta en general en una cantidad de 0,5 a 10% en peso. La cantidad de compuesto donante de electrones que

permanece fijado en el componente catalizador sólido en general es de 5 a 20% en moles con respecto al dihaluro de magnesio. Los compuestos de titanio, que pueden usarse para la preparación del componente de catalizador sólido, son los haluros y los alcoholatos de halógeno de titanio. El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.

- 5 Las reacciones descritas anteriormente resultan en la formación de un haluro de magnesio en forma activa. Otras reacciones que provocan la formación de haluro de magnesio en forma activa comenzando a partir de compuestos de magnesio que no son haluros, tales como carboxilatos de magnesio, son conocidas en la literatura.

Los catalizadores Ziegler-Natta también comprenden un cocatalizador, es decir, un compuesto de organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio-alquilo. Un donante externo se agrega opcionalmente al compuesto de organoaluminio.

- 10 Los compuestos de Al-alquilo usados como cocatalizadores comprenden los Al-trialquilos, tales como Al-trietilo, Al-triisobutilo, Al-tri-n-butilo y compuestos de Al-alquilo lineales o cíclicos que contienen dos o más átomos de Al ligados unos a otros por medio de átomos de O o N, o grupos SO_4 o SO_3 .

El compuesto de Al-alquilo se usa en general en una cantidad tal que la relación Al/Ti es de 1 a 1000.

- 15 Los compuestos donantes de electrones que pueden usarse como donantes externos incluyen ésteres de ácido aromático tales como benzoatos de alquilo y en particular compuestos de silicio que contienen al menos un enlace Si-OR, donde R es un radical hidrocarburo. Ejemplos útiles de compuestos de silicio son (terc-butil) $_2$ Si(OCH $_3$) $_2$, (ciclopentil) $_2$ Si(OCH $_3$) $_2$, (ciclohexil) (metil)Si(OCH $_3$) $_2$ y (fenil) $_2$ Si(OCH $_3$) $_2$.

1,3-diéteres que tienen las fórmulas descritas anteriormente también pueden usarse de manera ventajosa.

Si el donante interno es uno de estos diéteres, los donantes externos pueden omitirse.

- 20 Antes del proceso de polimerización, los catalizadores pueden ponerse en contacto con pequeñas cantidades de olefinas (prepolimerización), mejorando así tanto el rendimiento de los catalizadores como la morfología de los polímeros. La prepolimerización se lleva a cabo manteniendo los catalizadores en suspensión en un disolvente de hidrocarburo (hexano o heptano, por ejemplo) y polimerizando a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta 60°C por un tiempo suficiente como para producir cantidades de polímero de 0,5 a 3 veces el peso del componente de catalizador sólido. También puede llevarse a cabo en propileno líquido, en las condiciones de temperatura indicadas anteriormente, produciendo cantidades de polímero que pueden llegar a 1000 g por g de componente de catalizador.
- 25

Los artículos, caños de presión y conexiones relacionadas de acuerdo con la presente invención se producen de una manera conocida en sí misma, por ejemplo, mediante (co)extrusión o moldeado.

- 30 La extrusión de artículos puede realizarse con diferentes tipos de extrusores para poliolefina, por ejemplo, extrusores de uno o dos tornillos.

Una realización adicional de la presente invención es un proceso en donde dicha composición polimérica heterofásica se moldea para formar dichos artículos.

- 35 Debido a la alta fluidez de la composición polimérica usada, el proceso de extrusión requiere una presión o temperaturas más bajas en el troquel que lo requerido cuando se utilizan polímeros de olefina convencionales, incluso si tienen una mayor velocidad de flujo en estado fundido. Por ejemplo, el valor de la presión puede reducirse aproximadamente 10%.

- 40 Cuando los caños son multicapa, al menos una capa está hecha con la composición de polímero de propileno descrita anteriormente. La o las demás capas están hechas preferiblemente con un polímero amorfo o cristalino (tal como homopolímero y co- o terpolímero) de olefinas R-CH=CH $_2$, donde R es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C $_1$ -C $_6$. Particularmente preferidos son los siguientes polímeros:

1) homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos;

- 2) co- y terpolímeros de propileno aleatorios con etileno y/o α -olefina C $_4$ -C $_8$, tal como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, en donde el contenido total de comonomero varía de 0,05% a 20% en peso, o mezcla de dichos polímeros con homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos;
- 45

3) mezclas poliméricas heterofásicas que comprenden (a) un homopolímero de propileno y/o uno de los co- y terpolímeros del numeral (2), y un resto elastomérico (b) que comprende co- y terpolímeros de etileno con propileno y/o una α -olefina C $_4$ -C $_8$, conteniendo opcionalmente cantidades menores de un dieno, el mismo divulgado para el polímero (2)(a); y

- 50 4) polímeros amorfos, tales como polímeros fluorados, difloruro de polivinilo (PVDF) por ejemplo.

En los caños multicapa, las capas del caño pueden tener el mismo espesor o un espesor diferente. Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar, a modo no taxativo, la presente invención.

Ejemplos

5 Los siguientes métodos analíticos se usaron para caracterizar los caños de las composiciones poliméricas obtenidos a partir de los mismos.

Velocidad de flujo en estado fundido: medida de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 5 Kg).

[η] viscosidad intrínseca: Determinada en tetrahidronaftaleno a 135°C.

10 Fracción soluble en xileno (XS) a 25°C: 2,5 g de polímero y 250 mL de o-xileno se introducen en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se aumenta en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución obtenida de este modo se mantiene entonces bajo reflujo y se agita durante 30 minutos adicionales. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de hielo y agua y en un baño de agua termostático a 25°C durante 30 minutos también. El sólido obtenido de este modo se filtra en papel de rápida filtración y 100 ml del líquido filtrado se vierten en un recipiente de aluminio pesado previamente, que se calienta en una placa de calentamiento bajo flujo de nitrógeno para remover el disolvente mediante evaporación. El recipiente se mantiene entonces en un horno a 80°C al vacío hasta que se obtiene un peso constante. El residuo se pesa para determinar el porcentaje de polímero soluble en xileno.

15 Contenido de etileno y 1-hexeno: determinado mediante espectroscopía IR. El espectro infrarrojo de una película prensada del polímero se registra en absorbancia vs. Números de onda (cm^{-1}). El área de la banda de combinación entre 4482 y 3950 cm^{-1} se usa para la normalización espectrométrica del espesor de la película. Se aplica una calibración por mínimos cuadrados parciales (PLS) al rango 790-760 cm^{-1} para determinar el % en peso de etileno y hexeno.

20 Índice de polidispersidad (PI): determinado a una temperatura de 200°C mediante el uso de un reómetro de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por RHEOMETRICS (EE.UU.), trabajando a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/seg a 100 rad/seg. El valor del índice de polidispersidad se deriva del módulo de cruzamiento mediante la ecuación: $P.I. = 10^5/G_c$

25 en la que G_c es el módulo de cruzamiento que se define como el valor (expresado en Pa) en el cual $G' = G''$, en donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

Elongación a la fluencia: medida de acuerdo con ISO 527.

Elongación a la ruptura: medida de acuerdo con ISO 527.

30 Tensión a la ruptura: medida de acuerdo con ISO 527.

Resistencia al impacto Izod, dentado: de acuerdo con el método ISO 180/1A.

Resistencia a la presión hidráulica: De acuerdo con el método ISO 1167-1, se llevaron a cabo pruebas a una temperatura de 80°C y bajo una tensión circunferencial de 4,2 MPa y a 95°C bajo una tensión circunferencial de 2,5 MPa.

35 Ejemplo 1

Preparación del componente de catalizador sólido

40 En un matraz redondo de cuatro cuellos de 500 mL, purgado con nitrógeno, se introducen 250 ml de TiCl_4 a 0°C. Mientras se agita se agregan 10,0 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 1,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microesferoidal (preparado de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2 del documento USP 4.399.054 pero trabajando a 3000 rpm en lugar de 10000 rpm) y 9,1 mmol de 2,3-(diisopropil)succinato de dietilo. La temperatura se eleva hasta 100°C y se mantiene durante 120 min. Luego, la agitación se discontinúa, se permite que el producto sólido se asiente y se extrae el líquido sobrenadante. Luego se repiten dos veces las siguientes operaciones: se agregan 250 ml de TiCl_4 nuevo, la mezcla se hace reaccionar a 120°C durante 60 min y se extrae el líquido sobrenadante. El sólido se lava seis veces con hexano anhidro (6x100 mL) a 60°C.

45 Polimerización

El sistema de catalizador se formó con el componente de catalizador preparado como se describió anteriormente, trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano como donante externo con las relaciones de peso indicadas en las siguientes tablas.

5 Las composiciones de polímero de propileno de los ejemplos se prepararon en un proceso de polimerización de dos pasos, en donde el copolímero aleatorio A) se preparó en el primer paso de polimerización alimentando los monómeros y el sistema de catalizador en un reactor de polimerización en fase gaseosa que comprendía dos zonas de polimerización interconectadas, un tubo ascendente y un tubo descendente, como se describe en la Patente Europea EP-A1-782587. La mezcla de polimerización se descargó desde dicho reactor, se transportó hasta un separador de gases-sólidos y el material polimerizado se envió a un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa convencional en donde se produjo el polímero de etileno B). Las condiciones operativas se indican en la Tabla 1.

10 Las partículas de polímero que salieron del segundo paso de polimerización se sometieron a un tratamiento con vapor para retirar los monómeros sin reaccionar y se secaron. Las características del polímero obtenido se indican en la Tabla 2.

Tabla 1

Ejemplo		1
Componente A		
TEAL/donante externo	p/p	4
TEAL/catalizador	p/p	5
Temperatura	°C	80
Presión	Bar-g	27
Retención dividida		
Tubo ascendente	p%	40
Tubo descendente	p%	60
Tubo asc. H2/C3	mol/mol	0,004
C6/(C6+C3)	mol/mol	0,013
MFR	g/10 min	1,1
Contenido total de C6	p%	0,4
XS	p%	<2
Tm	°C	157
Componente B		
Temperatura	°C	78
Presión	MPa	1,5
División	%	10
C2/C2+C3		0,41
H2/C2		0,01

C3=propileno; C2=etileno; C6=1-hexeno

El ejemplo comparativo 1 es el ejemplo 2 del documento WO 2005/040271;

Tabla 2

		Ejemplo 1	Ej. comparativo 1
Componente A			
1-hexeno	%p	0,4	1,0
PI		5,2	-
MFR	g/10 min	1,2	2,5-3 *
xs	%	<2	-
Componente B			
% componente B	%	10	15
Etileno	%p	52	45
Total polímero			
MFR	g/10 min	1	1,2 1,4*
Contenido total de etileno	%p	5	6,4
xs	%	10	-
XSIV	dl/g	4	-

XS= solubles en xileno XSIV= viscosidad intrínseca de los solubles en xileno

*MFR medida de acuerdo con ISO 1133 a 230°C, 2,16 kg.

- 5 Al polímero producido en el Ejemplo 1 se agregaron los aditivos indicados en la tabla 3.

Tabla 3

	%p
DSTDP	0,33
TALCO	1,0
ESTEARATO DE CA - M	0,05
IRGAFOS 168	0,11
IRGANOX 1010	0,22
IRGANOX 1330	0,11

En la Tabla 4 se comparan las propiedades mecánicas del polímero del ejemplo 1 con las propiedades del ejemplo comparativo I.

ES 2 650 670 T3

Tabla 4

		Ejemplo 1	Ej. Comparativo 1
Módulo de flexión 24h	MPa	1800	1057
Izod a 230°C h	kJ/m2	49,9	-
Izod a 0°C	kJ/m2	14,3	-
Izod a -20°C	kJ/m2	8,3	-
Tens. tracc. A fluencia 24h	MPa	32	-
Elong. a fluencia	%	8	-
Tens. tracc. a ruptura	MPa	23,5	-
Elong. a ruptura	%	22	-
Tm	0°	157	-
Tc	0°	112.3	-
+Resistencia a presión hidráulica 80°C 4,2 MPa	h	>6000*	~665
+Resistencia a presión hidráulica 95°C 2,5 MPa	h	>8000*	-

*Al valor indicado en la tabla 3 los caños no se rompen. Las pruebas se han interrumpido.

+Determinada con un caño de un diámetro nominal de 32 mm y un espesor de pared de 2,9 mm.

- 5 A partir de la tabla 3 resulta evidente que el polímero de acuerdo con la presente invención muestra un módulo de tensión y un módulo de resistencia a la presión hidráulica mejorados que hacen que este material sea adecuado para la producción de caños.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno heterofásica que comprende (porcentaje en peso referido a la suma de los componentes A) y B)):
- 5 A) d 85% a 92% de un copolímero de propileno aleatorio que contiene de 0,1 a 1,4 p% de unidades derivadas de 1-hexeno; teniendo dichos copolímeros de propileno aleatorios:
- una Velocidad de flujo en estado fundido: medida de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 5 Kg) que varía de 0,3 a 5 g/10 min;
 - un índice de polidispersidad (PI) que varía de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 6.
- 10 B) de 8 a 15% de un copolímero de propileno y etileno que tiene un contenido de unidades derivadas de etileno que varía de 51%p a 54%p;
- en donde la composición de polipropileno heterofásica está dotada de una Velocidad de flujo en estado fundido: medida de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 5 Kg) que varía de 0,5 a 5 g/10min; y una viscosidad intrínseca (IV) de la fracción soluble en xileno a temperatura ambiente que varía de 2,0 dl/g a 5,0 dl/g.
- 15 2. La composición de polipropileno heterofásica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el componente A) el contenido de unidades derivadas de 1-hexeno varía de 0,3 a 0,9 %p.
3. Un caño que comprende la composición de polipropileno heterofásica de las reivindicaciones 1-2.
4. El caño de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el caño tiene una resistencia a la presión hidráulica a 80°C 4,2 MPa mayor que 3000 horas.
- 20 5. El caño de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en donde el caño tiene una resistencia a la presión hidráulica medida a 95°C y una presión de 2 MPa mayor que 5000 horas.