



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 137**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/1545 (2006.01)

C08K 5/34 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07013786 .4**

96 Fecha de presentación : **13.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2014704**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54

Título: **Composición de poliolefina de baja migración que comprende un estabilizante de tipo vitamina E.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2011

73

Titular/es: **BOREALIS TECHNOLOGY Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72

Inventor/es: **Anker, Martin;**
Jamtvedt, Svein y
Oderkerk, Jeroen

74

Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 356 137 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

La presente invención se refiere a una tubería que comprende una composición de poliolefina en la que la migración de los aditivos utilizados y sus productos de descomposición, especialmente fenoles, fuera de la composición es baja y, por lo tanto, la tubería es particularmente adecuada para agua potable.

5 Los recientes avances en la fabricación y procesamiento de polímeros condujeron a la aplicación de plásticos en virtualmente cualquier aspecto de la vida moderna cotidiana. Sin embargo, los compuestos poliméricos son propensos al envejecimiento bajo los efectos de la luz, el oxígeno y el calor. Esto da como resultado una pérdida de resistencia, rigidez y flexibilidad, decoloración y rayones, así como pérdida de brillo.

10 Los compuestos poliméricos, por ejemplo poliolefinas como polietileno y polipropileno, experimentan procesos de degradación desencadenados por radicales, especialmente durante etapas de procesamiento que podrían incluir moldeo, extrusión, etc. Sin embargo, la degradación tiene lugar incluso durante la utilización final mediante un mecanismo que implica radicales bajo la influencia de la luz o el calor y destruirá finalmente las propiedades del polímero.

15 En la técnica se sabe bien que los antioxidantes y estabilizantes a la luz pueden impedir o, como mínimo, reducir estos efectos. Varios tipos de aditivos se añaden a los polímeros para protegerlos durante el procesamiento y para conseguir las propiedades de utilización final deseadas. Los aditivos se dividen generalmente en estabilizantes y modificadores. Habitualmente, los modificadores son agentes anti-estáticos y anti-condensación de vapor, neutralizadores de ácidos, agentes de soplado, lubricantes, agentes nucleantes, agentes anti-fricción y anti-bloqueo, así como cargas, retardantes de la llama y reticulantes.

20 Los estabilizantes, al igual que los antioxidantes, utilizados tradicional y actualmente comprenden compuestos fenólicos, aminas aromáticas, órgano-fosfitos/fosfonitos y tioéteres con impedimento estérico. Sin embargo, hay que seleccionar cuidadosamente las combinaciones apropiadas de estabilizantes, dependiendo de las propiedades finales deseadas que el artículo polimérico debe tener.

25 En el documento WO 2004/033545, se dan a conocer composiciones antioxidantes para mejorar la estabilidad al calor a largo plazo de materiales poliméricos.

Además de muchas otras aplicaciones, las poliolefinas se utilizan para la preparación de tuberías para sistemas de distribución de agua potable. Debido al permanente contacto con la superficie interna de la tubería, los compuestos pueden migrar desde el material de la tubería al agua. Las cantidades admisibles de compuestos en el agua potable están fijadas por requisitos legales y deben esperarse requisitos aún más estrictos con la introducción del llamado "European acceptance scheme" (Plan Europeo de Aceptación).

30 El comportamiento de migración de estabilizantes y modificadores y/o productos de descomposición añadidos a materiales a base de poliolefina depende de una serie de diferentes propiedades, tales como la velocidad de difusión de las moléculas dentro de la matriz polimérica, estabilidad química de los aditivos, etc. Además, hay que tener en cuenta que una mejora del comportamiento de migración no debe obtenerse a expensas de la estabilización de la matriz polimérica. Por lo tanto, dar a conocer una composición de aditivos de baja tendencia a la migración, no es sencillo, sino que, en su lugar, requiere una cuidadosa selección de compuestos apropiados.

35 El documento GB 2 305 180 da a conocer composiciones de poliolefina que están en contacto permanente con un medio de extracción, comprendiendo además estas composiciones fosfitos/fosfonitos orgánicos, compuestos fenólicos o aminas con impedimento estérico como componentes estabilizantes.

40 Sin embargo, considerando los requisitos legales más estrictos que deben esperarse en el futuro inmediato, es muy apreciado dar a conocer tuberías de alta estabilidad térmica y química y que liberan solamente cantidades muy pequeñas de aditivos y/o productos de descomposición al agua.

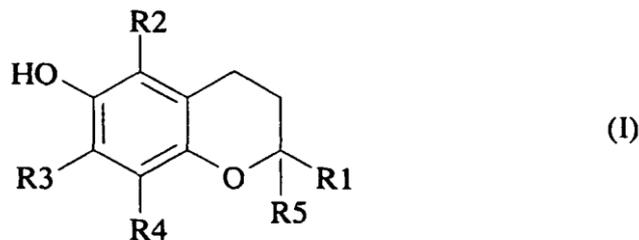
45 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención dar a conocer una composición que tiene una baja tendencia de migración de estabilizantes y sus productos de descomposición, en particular de compuestos fenólicos, sin perder el efecto de estabilización de los estabilizantes, en particular en relación con la estabilización durante el procesamiento y para obtener las propiedades a largo plazo deseadas.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objetivo de la presente invención puede conseguirse, si la composición polimérica comprende una combinación específica de aditivos incluyendo un estabilizante de tipo vitamina E como se define a continuación.

50 La presente invención da a conocer, por lo tanto, una tubería que comprende una composición de poliolefina que comprende

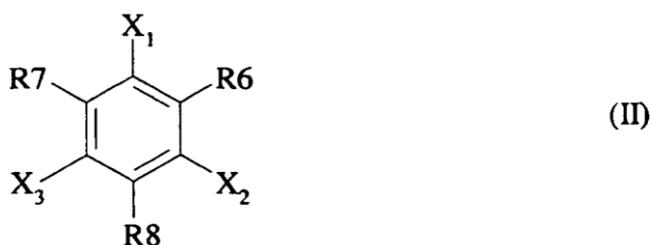
(a) un homopolímero o copolímero de etileno o un homopolímero o copolímero de propileno (A),

(b) un estabilizante de tipo vitamina E (B) según la fórmula (I):



en la que R1, R2, R3, R4 y R5 son independientemente H, o radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender heteroátomos, y

(c) un estabilizante fenólico (C) según la fórmula (II):



5

en la que R6, R7 y R8 son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos OH, en la que aparte de grupos OH no hay más heteroátomos presentes en R6, R7 y R8; y X1, X2, y X3 son independientemente H u OH, con la condición de que, como mínimo, uno de X1, X2 y X3 sea OH, y,

10

(d) opcionalmente, un estabilizante a la luz UV (D).

Se ha descubierto que las composiciones de poliolefina estabilizadas comprendidas en la tubería según la presente invención muestran una migración reducida de compuestos fenólicos al agua en contacto con la composición, en comparación con las composiciones estabilizadas conocidas habituales. Al mismo tiempo, es necesaria una cantidad total reducida de estabilizantes para obtener los efectos de estabilización deseados.

15

Los heteroátomos que pueden estar presentes en los radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos R1, R2, R3, R4 y/o R5 del estabilizante de tipo vitamina E (B) según la fórmula (I) pueden ser oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o similares. Se prefiere, sin embargo, que R1, R2, R3, R4 o R5, más preferente R1, R2, R3, R4 y R5, no comprendan heteroátomos, es decir sean solamente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos o, como se ha mencionado, H.

20

Además, preferentemente R2, R3, R4 o R5, más preferentemente R2, R3, R4 y R5, son H, o radicales hidrocarbilo alifáticos saturados que comprenden de 1 a 5 átomos de carbono, y aún más preferentemente R2, R3, R4 o R5, más preferentemente R2, R3, R4 y R5, son H, o grupos metilo.

Además, preferentemente R5 es un grupo metilo, independientemente de la naturaleza de los otros restos R2 a R4.

25

En una realización especialmente preferente, R4 y R5 son grupos metilo, y R2 y R3 son H, o grupos metilo.

De la forma más preferente, R2, R3, R4 y R5 son todos grupos metilo.

30

Adicionalmente, preferentemente R1 es un radical hidrocarbilo alifático o aromático no sustituido o sustituido que contiene de 5 a 50 átomos de carbono, más preferentemente R1 es un radical hidrocarbilo alifático no sustituido o sustituido que contiene de 5 a 50, más preferentemente de 10 a 30, átomos de carbono, y de la forma más preferente R1 es un grupo 4,8,12-trimetil-tridecilo.

35

El estabilizante de tipo Vitamina E (B) está contenido preferentemente en la composición en una cantidad de, como máximo, el 0,5% en peso, más preferentemente de, como máximo, el 0,2% en peso, y más preferentemente de, como máximo, el 0,1% en peso, y de la forma más preferente de, como máximo, el 0,05% en peso, en base a la composición total.

Además, el estabilizante de tipo vitamina E (B) está contenido preferentemente en la composición en una cantidad de, como mínimo, el 0,005% en peso, más preferentemente de, como mínimo, el 0,01% en peso, y de la forma más preferente de, como mínimo, el 0,015% en peso, en base a la composición total.

5 En el estabilizante fenólico (C) según la fórmula (II) los restos R6, R7 y R8 son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos OH. Esto significa que, aparte de grupos OH, no hay otros heteroátomos presentes en R6, R7 y R8, de modo que el estabilizante fenólico (C) está, por ejemplo, libre de grupos éster libres, grupos amida y grupos que contienen fósforo.

10 Preferentemente, R6, R7 y R8 que son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos, más preferentemente alifáticos, no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos OH, tienen de 2 a 200 átomos de carbono.

Preferentemente, R6 y R7 tienen independientemente de 2 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono.

15 Además, es preferente que R6 y/o R7, más preferentemente R6 y R7, sean grupos hidrocarbilo alifáticos con, como mínimo, 3 átomos de carbono que tienen una ramificación en el segundo átomo de carbono, y de la forma más preferente R6 y/o R7, más preferentemente R6 y R7, son grupos tert-butilo.

Preferentemente, R8 tiene de 20 a 100 átomos de carbono, más preferentemente tiene de 30 a 70 átomos de carbono.

Además, es preferente que R8 incluya uno o más restos de fenilo.

Adicionalmente, es preferente que R8 incluya uno o más restos hidroxifenilo.

20 En la realización más preferente, R8 es un resto 2,4,6-tri-metil-3,5-di-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) benceno.

Preferentemente, en el estabilizante fenólico (C) de fórmula (II) X1 es OH, y de la forma más preferente X1 es OH y X2 y X3 son H.

25 La cantidad de estabilizante fenólico (C) es preferentemente el 0,02% en peso o más, más preferentemente el 0,05% en peso o más, y de la forma más preferente el 0,08% en peso o más.

El límite superior de la cantidad de estabilizante fenólico (C) preferentemente es igual a o menor que el 1% en peso, más preferentemente igual a o menor que el 0,5% en peso, y de la forma más preferente igual a o menor que el 0,3% en peso.

30 Preferentemente, la proporción en peso entre el estabilizante de tipo vitamina E (B) y el estabilizante fenólico (C) es de 1:20 a 1:1, más preferentemente es de 1:10 a 1:2, de la forma más preferente es de 1:6 a 1:2.

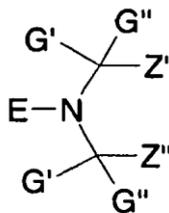
Además, es preferente que la cantidad total de estabilizantes (B) y (C) en la composición sea de, como máximo, el 1,5% en peso, más preferentemente, como máximo, el 1% en peso, y de la forma más preferente, como máximo, el 0,5% en peso.

35 Preferentemente, la cantidad total de estabilizantes (B) y (C) en la composición es de, como mínimo, el 0,05% en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,08% en peso, y de la forma más preferente, como mínimo, el 0,1% en peso.

Opcionalmente, la composición comprendida en la tubería según la presente invención comprende un estabilizante a la luz UV (D). En una realización preferente de la presente invención, el estabilizante a la luz UV (D) está obligatoriamente presente en la composición.

40 El estabilizante a la luz UV (D) comprende preferentemente, más preferentemente está compuesto por, una amina con impedimento estérico. Pueden utilizarse aminas con impedimento estérico convencionales que funcionan como estabilizante a la luz UV (abreviadas frecuentemente como HALS: hindered amine light stabilizer [Estabilizante a la luz constituido por una amina con impedimento estérico]) conocidas en la técnica, por ejemplo en el documento WO 2005/014706 se dan a conocer aminas con impedimento estérico adecuadas.

45 En la presente invención es preferente que la amina con impedimento estérico comprenda uno o más grupos de la siguiente fórmula:



en la que G' y G'' son los mismos o diferentes restos alquilo, Z' y Z'' son los mismos o diferentes restos alquilo, o Z' y Z'' forman juntos un resto de unión que puede ser sustituido adicionalmente por un grupo éster, éter, amida, amino, carboxi o uretano, y E es un resto oxilo, hidroxilo, alcoxi, cicloalcoxi, ariloxi o alquilo o hidrógeno.

5 En una realización preferente, la amina con impedimento estérico es un polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro-(5.1.11.2)-heneicosan-21-ona y Epiclorhidrina.

El estabilizante a la luz UV se utiliza preferentemente en una cantidad del 0,01 al 1% en peso, más preferente del 0,05 al 0,5% en peso, en base a la composición total.

10 En otra realización preferente el estabilizante a la luz UV (D) comprende, más preferentemente está compuesto por, negro de humo. En esta realización, el negro de humo se utiliza preferentemente en una cantidad del 0,2 al 3,5% en peso, más preferentemente del 1,0 al 3,5% en peso, y de la forma más preferente del 2,0 al 3,0% en peso, en base a la composición total.

15 Es preferente que la composición comprendida en la tubería de la presente invención esté libre de cualesquiera estabilizantes que contienen fósforo (adicionales), y es aún más preferente que aparte de los estabilizantes (B), (C) y, opcionalmente, (D) no estén presentes estabilizantes adicionales en la composición, es decir que los únicos estabilizantes presentes en la composición sean los estabilizantes (B) y (C) y, opcionalmente, (D) en cualquiera de las realizaciones tal como se han descrito en el presente documento.

Además, el componente (A) es un homopolímero o copolímero de etileno o un homopolímero o copolímero de propileno. De la forma más preferente, el componente (A) es un homopolímero o copolímero de etileno.

20 El componente (A) puede obtenerse mediante cualquier método conocido en la técnica.

Por supuesto, cuando se utiliza la composición de la presente invención, pueden añadirse compuestos adicionales seleccionados entre aditivos convencionales, neutralizadores de ácidos, cargas, minerales y lubricantes, para mejorar la procesabilidad y las características de superficie de la misma.

25 Preferentemente, la composición de poliolefina comprendida en la tubería de la presente invención tiene una liberación total de fenoles a 200°C y 5 minutos de, como máximo, 5 nanogramos por miligramo de la composición (ng/mg), más preferentemente de, como máximo, 3 ng/mg, y de la forma más preferente de, como máximo, 2 ng/mg, medida según el método de análisis de liberación total de fenoles del polímero, como se describe en la sección de ejemplos.

30 Además, a partir de la composición de poliolefina comprendida en la tubería de la presente invención, una cantidad de, como máximo, 1 microgramo de productos de descomposición y/o sub-productos fenólicos por litro de agua (microg/litro) migra al agua, más preferentemente de, como máximo, 0,8 microg/litro, y de la forma más preferente de, como máximo, 0,5 microg/litro, medida según el método de análisis de migración al agua como se describe en la sección de ejemplos.

35 La expresión "productos de descomposición y/o sub-productos fenólicos" indica aquellos compuestos fenólicos presentes en la composición, que se formaron mediante la descomposición de compuestos fenólicos que se habían incorporado originalmente a la composición o que son sub-productos fenólicos presentes en los compuestos fenólicos, como impurezas, por ejemplo compuestos fenólicos con diferente estructura a los que se añadieron intencionadamente. Como habitualmente, y preferentemente, los únicos compuestos fenólicos incorporados en la composición son estabilizantes, habitualmente, y preferentemente, los únicos productos de descomposición fenólicos presentes en la composición se originan a partir de los estabilizantes añadidos.

40 La composición de la presente invención se utiliza en tuberías. Éstas pueden ser tuberías negras así como naturales (es decir, no coloreadas) o coloreadas. Preferentemente, dicha tubería se utiliza en un sistema de suministro de agua potable. Como se muestra a continuación, la utilización de la composición de la presente invención en tuberías de agua conduce a una reducción de la migración de aditivos y productos de descomposición de los mismos al agua que está en contacto con dicha tubería.

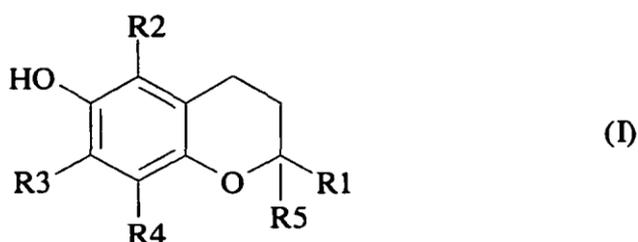
Es preferente además que la tubería sea una tubería de agua fría, es decir que esté diseñada para el

transporte de agua fría.

La presente invención se refiere, además, a la utilización de una composición de poliolefina que comprende

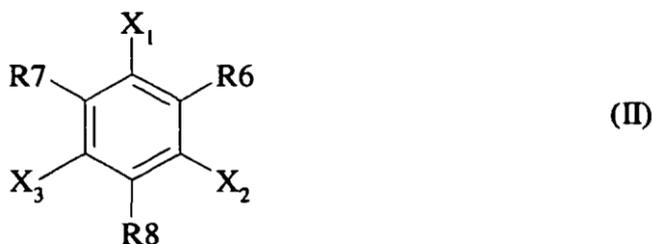
(a) un homopolímero o copolímero de etileno o un homopolímero o copolímero de propileno (A),

5 (b) un estabilizante de tipo vitamina E (B) según la fórmula (I):



en la que R1, R2, R3, R4 y R5 son independientemente H, o radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender heteroátomos, y

(c) un estabilizante fenólico (C) según la fórmula (II):



10 en la que R6, R7 y R8 son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos OH, en la que aparte de grupos OH no hay más heteroátomos presentes en R6, R7 y R8; y X1, X2, y X3 son independientemente H u OH, con la condición de que, como mínimo, uno de X1, X2 y X3 sea OH, y,

15 (d) opcionalmente, un estabilizante a la luz UV (D)

para la producción de una tubería

Ejemplos

1. Definiciones y métodos de medición

20 a) El índice de fluidez (MFR) del polímero se midió según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190°C. La carga se indica como un subíndice, es decir MFR₅ se mide bajo una carga de 5 kg.

b) Análisis de la liberación total de fenoles del polímero

25 Muestras de tubería (en mg) se colocaron en un tubo de vidrio vacío. El tubo se calentó a 200°C durante cinco minutos en un dispositivo de Desorción Térmica Automatizada (DTA), las sustancias orgánicas liberadas se inyectaron en un cromatógrafo de gases (CG) para realizar la separación, se identificaron mediante espectrometría de masas (EM) y se cuantificaron utilizando un detector de ionización de llama (DIL).

Los compuestos fenólicos se cuantificaron utilizando los mismos compuestos como calibrantes donde fuera posible. Otros compuestos fenólicos descubiertos en las muestras se cuantificaron utilizando compuestos estructuralmente similares.

c) Medición de la migración de productos de descomposición y/o sub-productos fenólicos al agua

30 Se lixiviaron muestras de tubería con agua no clorada según la norma EN-12873-1 a temperatura ambiente (23 ± 2°C). Se analizó el contenido de compuestos orgánicos del agua del tercer periodo de migración. Las muestras de agua se extrajeron con cloruro de metileno. Se añadieron patrones internos marcados isotópicamente al

5 agua antes de la extracción. Después de la concentración de los extractos, se añadió el patrón de inyección marcado isotópicamente, y los extractos se analizaron mediante cromatografía de gases con un detector selectivo de masas según el anteproyecto del estándar CEN. "The GC-MS identification of water leachable organic substances from materials in contact with water intended for human consumption" [La identificación mediante CG-EM de sustancias orgánicas lixiviables en agua a partir de materiales en contacto con agua destinada al consumo humano]. Este anteproyecto del estándar CEN se preparó mediante CEN TC 164 WG3 AHG7 en base al proyecto de investigación co-normativo EVK1-CT 2000-00052 y el trabajo financiado por DG Enterprise and Industry (Contrato de Subvención S12.403892).

10 Como blanco del procedimiento, agua ultra pura (Milli-Q) almacenada en recipientes de vidrio lavados con ácido durante los mismos periodos de tiempo que los ensayos de lixiviado, se extrajo con cloruro de metileno y todos los patrones se añadieron como se ha descrito en el método de ensayo.

15 La proporción del área superficial (S) de la pieza de ensayo que se pretende que entre en contacto con el agua de ensayo con respecto al volumen (V) del agua de ensayo debe expresarse por decímetros, es decir dm^{-1} (que es dm^2/dm^3 o dm^2/litro). La proporción de superficie con respecto a volumen (S/V) debe estar en el intervalo de 5 dm^{-1} a 40 dm^{-1} . En la presente invención, la proporción S/V era de 15,4 dm^{-1} .

Las concentraciones se calcularon a continuación según

$$[D] = AD/AI \times [I]$$

donde

[D] es la concentración de un compuesto D (en $\mu\text{g}/\text{litro}$);

20 AD es el área del pico del compuesto D;

AI es el área del pico del patrón interno;

[I] es la concentración del patrón interno (en $\mu\text{g}/\text{litro}$)

25 Los compuestos fenólicos se cuantificaron utilizando los mismos compuestos como calibrantes donde fuera posible. Otros compuestos fenólicos encontrados en las muestras se cuantificaron utilizando compuestos estructuralmente similares.

2. Muestras preparadas y medidas

30 Las composiciones (Ejemplo 1 y 2) se mezclaron/homogeneizaron fundidas en un amasador Buss-Co-Kneader 100 MDK/E-11 L/D. El polímero y los aditivos se introdujeron en la primera entrada del mezclador del Buss Co-Kneader que es una extrusora de tornillo único con una única extrusora de descarga aguas abajo con unidad de granulación que corta los gránulos en fase fundida y se enfriaron con agua. El perfil de temperatura del mezclador era de 113/173/199/193/200°C de la primera entrada a la salida, y la temperatura de la extrusora de descarga 166°C. Las rpm del tornillo mezclador eran 201 rpm y el rendimiento 200 kg/h. Se prepararon tuberías de 32 x 3 mm (diámetro externo x grosor de la pared) mediante extrusión en una extrusora Battenfeld 45-25B, que dio un rendimiento de 33 kg/h a una velocidad de tornillo de 39 rpm. La temperatura de fusión de la extrusora era de 207°C.

35 Se utilizaron los siguientes compuestos en la preparación de las composiciones/tuberías:

Primeros estabilizantes:

- 2,5,7,8-tetrametil-2-(4'-8'-12'-trimetildecil)croman-6-ol (Irganox E 201TM, vitamina E) disponible en el mercado de Ciba Speciality Chemical
- Tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito (Irgafos 168TM) disponible en el mercado de Ciba Speciality Chemical

40 Estabilizantes fenólicos:

- Pentaeritritil-terakis(3-(3',5'-di-tert-Butil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox 1010TM) disponible en el mercado de Ciba Speciality Chemicals,
- 1,3,5-Tri-metil-2-4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)benceno (Ethanox 330TM) disponible en el mercado de Albemarle

45 Mezcla madre de negro de humo:

La mezcla madre de negro de humo (CBMB) contenía el 60,4% en peso de HDPE (polietileno de alta densidad), el 39,5% en peso de CB (negro de humo) y el 0,1% en peso de Irganox 1010.

Polímero de base:

La poliolefina (A) utilizada como polímero de base en todas las muestras era un polietileno de alta densidad bimodal no estabilizado con un contenido de comonomero de buteno total del 1,05% en peso, con lo que el comonomero estaba presente exclusivamente en la parte de alto peso molecular del polietileno, un MFR₅ de 0,25 g/10 minutos, y una densidad de 948 kg/m³.

5 Se prepararon las siguientes composiciones:

Tabla 1: Composiciones preparadas, todos los datos se dan en % en peso

	Ejemplo 1 (Comp.)	Ejemplo 2
polímero de base (A)	93,88	93,96
estearato de calcio	0,150	0,150
mezcla madre de negro de humo	5,75	5,75
Irgafos 168 (B)	0,11	-
Irganox 1010 (C)	0,11	-
Ethnox 330 (D)	-	0,11
Vitamina E €	-	0,03
cantidad total de estabilizantes	0,22	0,14

10 En la Tabla 2, se dan los resultados de los análisis de ambos polímeros como la cantidad total de fenoles liberados a 200°C y a los 5 minutos, y la medición de la migración de productos de descomposición y/o sub-productos fenólicos al agua.

A partir de los resultados de la Tabla 2, puede observarse que, en la composición según la presente invención, una cantidad mucho menor de fenoles está contenida en la propia composición, debido a que se liberan menos fenoles en el método de ensayo descrito anteriormente. Además, la migración de productos de descomposición y/o sub-productos fenólicos de los estabilizantes utilizados al agua se reduce drásticamente.

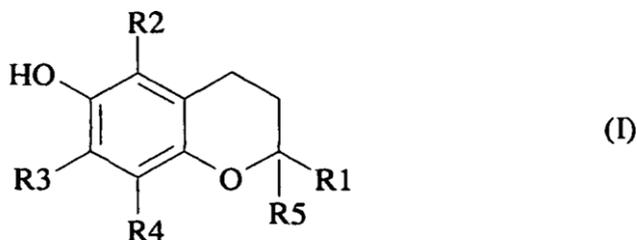
15 Tabla 2

	Ejemplo 1 (Comp.)	Ejemplo 2
Análisis del polímero (liberación total de fenoles en ng/mg de composición)	9,9	1,1
Migración al agua de productos de descomposición y/o sub-productos fenólicos (cantidad total en microg/litro, (la proporción de Superficie/Volumen fue de 15,4 dm ⁻¹))	1,2 (productos de descomposición y/o sub-productos migrados de (B) y (C))	0,1 (productos de descomposición y/o sub-productos migrados de (D) y (E))

REIVINDICACIONES

1. Tubería que comprende una composición de poliolefina que comprende

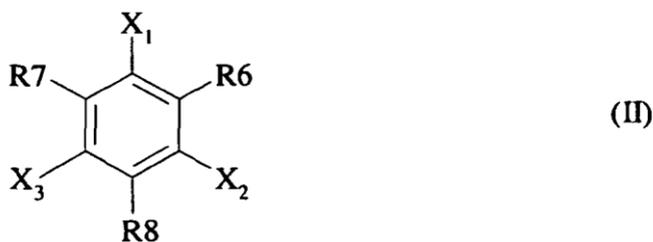
- (a) un homopolímero o copolímero de etileno o un homopolímero o copolímero de propileno (A),
- (b) un estabilizante de tipo vitamina E (B) según la fórmula (I):



5

en la que R1, R2, R3, R4 y R5 son independientemente H, o radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender heteroátomos, y

- (c) un estabilizante fenólico (C) según la fórmula (II):



10

en la que R6, R7 y R8 son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos OH, en la que aparte de grupos OH no hay más heteroátomos presentes en R6, R7 y R8; y X1, X2, y X3 son independientemente H u OH, con la condición de que, como mínimo, uno de X1, X2 y X3 sea OH, y,

- (d) opcionalmente, un estabilizante a la luz UV (D).

15

2. Tubería, según la reivindicación 1, en la que en el estabilizante de tipo vitamina E de fórmula (I) R2, R3, R4 y R5 son independientemente H o radicales hidrocarbilo alifáticos saturados que comprenden de 1 a 5 átomos de carbono.

3. Tubería, según la reivindicación 1 ó 2, en la que en el estabilizante de tipo vitamina E de fórmula (I) R1 es un radical hidrocarbilo alifático no sustituido o sustituido que contiene de 5 a 50 átomos de carbono.

20

4. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el estabilizante de tipo vitamina E (B) está contenido en la composición de poliolefina en una cantidad de, como máximo, el 0,5% en peso.

5. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el estabilizante de tipo vitamina E (B) está contenido en la composición de poliolefina en una cantidad de, como mínimo, el 0,005% en peso.

25

6. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en el estabilizante fenólico (C) de fórmula (II) R6, R7 y R8 son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos OH, en la que aparte de los grupos OH no hay otros heteroátomos presentes en R6, R7 y R8 y tienen de 2 a 200 átomos de carbono.

30

7. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en el estabilizante fenólico (C) de fórmula (II) R6 y R7 son grupos hidrocarbilo alifáticos con, como mínimo, 3 átomos de carbono que tienen una ramificación en el segundo átomo de carbono.

8. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en el estabilizante fenólico (C) de fórmula (II) R8 tiene de 20 a 100 átomos de carbono.

9. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en el estabilizante fenólico

(C) de fórmula (II) R8 incluye uno o más restos de hidroxifenilo.

10. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la composición de poliolefina la cantidad de estabilizante fenólico (C) es el 0,02% en peso o más.

5 11. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la composición de poliolefina la cantidad de estabilizante fenólico (C) es el 1% en peso o menos.

12. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la composición de poliolefina la proporción en peso entre el estabilizante de tipo vitamina E (B) y el estabilizante fenólico (C) es de 1:20 a 1:1.

10 13. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad total de estabilizantes (B) y (C) en la composición de poliolefina es de, como máximo, el 1,5% en peso.

14. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la composición de poliolefina la cantidad total de estabilizantes (B) y (C) en la composición es, como mínimo, del 0,05% en peso.

15. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la composición de poliolefina el estabilizante a la luz UV (D) está obligatoriamente presente.

15 16. Tubería, según la reivindicación 15, en la que el estabilizante a la luz UV comprende una amina con impedimento estérico y/o negro de humo.

17. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina (A) es un homopolímero o copolímero de etileno.

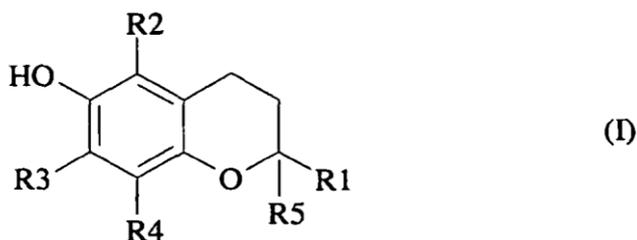
20 18. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una liberación total de fenoles a 200°C y 5 minutos de, como máximo, 5 nanogramos por miligramo de la composición (ng/mg), medida según el método de análisis de la liberación total de fenoles de un polímero.

19. Tubería, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que a partir de la composición una cantidad de, como máximo, 1 microgramo de productos de descomposición y/o sub-productos fenólicos por litro de agua (microg/litro) migra al agua, medida según el método de análisis de migración al agua.

25 20. Utilización de una composición de poliolefina que comprende

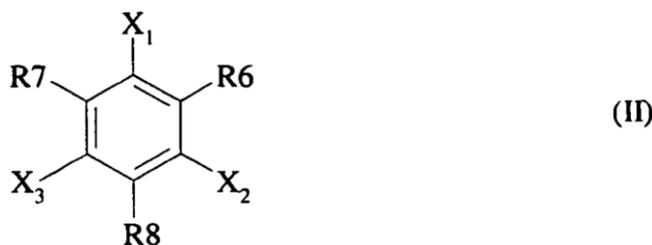
(a) un homopolímero o copolímero de etileno o un homopolímero o copolímero de propileno (A),

(b) un estabilizante de tipo vitamina E (B) según la fórmula (I):



30 en la que R1, R2, R3, R4 y R5 son independientemente H, o radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender heteroátomos, y

(c) un estabilizante fenólico (C) según la fórmula (II):



en la que R6, R7 y R8 son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos OH, en la que aparte de grupos OH no hay más heteroátomos presentes en R6, R7 y R8; y X1, X2, y X3 son independientemente H u OH, con la condición de que, como mínimo, uno de X1, X2 y X3 sea OH, y,

5 (d) opcionalmente, un estabilizante a la luz UV (D)

para la producción de una tubería.