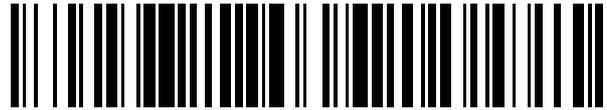


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 732**

51 Int. Cl.:

C08L 23/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2008** **E 08151512 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2012** **EP 2090616**

54 Título: **Composición polimérica desactivadora de metales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2013

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

RUEMER, FRANZ

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 396 732 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

Composición polimérica desactivadora de metales

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición polimérica que presenta una estabilidad mejorada hacia la degradación fomentada por metales.
- 10 **[0002]** Los últimos avances en la fabricación y el procesado de polímeros han conducido a la aplicación de plástico en prácticamente cada aspecto de la vida diaria actual. No obstante, los compuestos poliméricos tienen tendencia 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, ralladuras y pérdida de brillo.
- 15 **[0003]** Los compuestos poliméricos, por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, experimentan procesos de degradación impulsados por radicales durante etapas de procesado que podrían incluir el moldeo, la extrusión, etcétera. No obstante, la degradación continúa incluso durante el uso final, por un mecanismo radicalario bajo la influencia de la luz, el calor y finalmente destruirá las propiedades del polímero.
- 20 **[0004]** Es bien sabido en la técnica que los antioxidantes y los estabilizadores de luz pueden evitar o por lo menos reducir estos efectos. A los polímeros se les adicionan varios tipos de aditivos para protegerlos durante el procesado y para lograr las propiedades deseadas en el uso final.
- 25 **[0005]** Los antioxidantes usados de forma tradicional y en la actualidad comprenden fenólicos impedidos, aminas aromáticas, organo-fosfitos/fosfonitos y tioéteres. Con frecuencia se usan neutralizantes para potenciar las prestaciones y reducir los efectos de la acidez residual de los polímeros.
- 30 **[0006]** Los antioxidantes interrumpen el proceso de degradación de diferentes maneras, en función de su estructura. Las dos clasificaciones principales son antioxidantes primarios de finalización de la cadena y antioxidantes secundarios de descomposición de hidroperóxidos. Los antioxidantes primarios reaccionan rápidamente con radicales peroxi y se les denomina por lo tanto "depuradores de radicales". La mayoría de antioxidantes primarios para las poliolefinas son fenoles estéricamente impedidos. Los antioxidantes secundarios reaccionan con hidroperóxidos para generar productos que no son radicales y por lo tanto se les denomina con frecuencia descomponedores de hidroperóxidos. Los antioxidantes secundarios son particularmente útiles en combinaciones sinérgicas con antioxidantes primarios. Una combinación de varios antioxidantes produce frecuentemente mejores resultados que un sistema simple con la misma concentración.
- 35 **[0007]** El documento EP 1 614 712 A1 da a conocer una composición que comprende (a) una resina basada en poliolefinas, y (b) un antioxidante basado en fenoles que no contiene ningún grupo de éster alifático y/o un antioxidante basado en azufre que no contiene ningún grupo de éster alifático. Aparte de otros antioxidantes fenólicos, el documento EP 1 614 712 A1 da a conocer 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano. Para mejorar el retardo de llama de la composición polimérica, se pueden adicionar un hidrato metálico y/o un hidróxido metálico. Aparte de otros aditivos, se menciona la hidrotalcita. No obstante, el documento EP 1 614 712 A1 no da a conocer la combinación específica de 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano (o antioxidantes fenólicos de estructura química muy similar) con hidrotalcita.
- 40 **[0008]** El documento EP 1 253 169 A2 da a conocer el uso de antioxidantes fenólicos específicos tales como 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano para inhibir la degradación de un material de resina, provocada por cloro.
- 45 **[0009]** El documento US 6.680.351 da a conocer una composición de poliolefina que tiene una elevada resistencia a la degradación, formándose dicha composición por la combinación de componentes que comprenden por lo menos una poliolefina, un difosfito, triisopropanolamina, un componente de hidrotalcita, y por lo menos un componente de fenol.
- 50 **[0010]** El documento US 2002/0040081 da a conocer mezclas de fosfitos que comprenden difosfito de bis(2,4-dicumiilfenil)pentaeritritol y antioxidantes de fenol impedido útiles como estabilizantes contra la degradación polimérica durante un procesado en fusión.
- 55 **[0011]** Es sabido que la presencia de metales específicos fomenta el proceso de degradación de poliolefinas. Los hidroperóxidos experimentan una descomposición homolítica inducida térmicamente en radicales libres, los cuales a su vez inician nuevas cadenas de oxidación que atacan al polímero y provocan degradación. Esta reacción de descomposición homolítica se cataliza en una reacción redox mediante la presencia de cantidades catalíticas de ciertos iones metálicos, particularmente iones de metales de transición, tales como hierro, cobalto, manganeso, cobre y titanio.
- 60 **[0012]** Así, es necesario añadir los denominados desactivadores de metales a materiales poliolefínicos que están en contacto o cerca de piezas metálicas, en particular piezas que comprenden por lo menos una de las especies metálicas

(i) La poliolefina

[0019] Preferentemente, la poliolefina se selecciona de polietileno, polipropileno, o cualquier mezcla de los mismos.

5 **[0020]** El polietileno puede ser un homopolímero, un copolímero, o una mezcla de ellos. Además, el polietileno puede ser unimodal o multimodal, por ejemplo, bimodal.

10 **[0021]** La "modalidad" de un polímero se refiere a la forma de su curva de distribución del peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso polimérica en función de su peso molecular. Si el polímero se produce en un proceso de múltiples fases, utilizando reactores acoplados en configuración en serie y/o con reflujo usando diferentes condiciones en cada reactor, las diferentes fracciones producidas en los diferentes reactores tendrán, cada una de ellas, su propia distribución de peso molecular. Cuando las curvas de distribución del peso molecular de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto polimérico resultante, dicha curva presentará dos o más máximos o al menos se ensanchará claramente en comparación con las curvas correspondientes a las fracciones individuales. A un producto polimérico de este tipo, producido en dos o más zonas de reacción, se le denomina bimodal o multimodal en función del número de zonas. En lo sucesivo, a todos los polímeros producidos así en dos o más reactores se les denomina "multimodales". Debe indicarse en este caso que también las composiciones químicas de las diferentes fracciones pueden ser diferentes.

20 **[0022]** De este modo, una o más fracciones pueden consistir en un co-polímero de etileno, mientras que otra u otras pueden consistir en un homopolímero de etileno.

25 **[0023]** Cuando el polímero de etileno es un copolímero, el comonómero se puede seleccionar de entre varias α -olefinas con entre 3 y 8 átomos de carbono y copolímeros poliinsaturados lineales y sustituidos. El uso de dienos en calidad de comonómero hace que aumente el nivel de insaturación en el polímero, y, por lo tanto, es una forma de potenciar adicionalmente la capacidad de reticulación. Preferentemente, el comonómero se selecciona del grupo consistente en propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1,7-octadieno, 7-metil-1,6-octadieno, y cualquier mezcla de los mismos.

30 **[0024]** Se da a conocer una composición de polietileno reticulable, por ejemplo, en el documento WO 93/08222.

[0025] En una realización preferida, el polietileno está reticulado.

35 **[0026]** La reticulación mejora la resistencia a la deformación por calor del polietileno y, por lo tanto, las capas de cables así como los tubos para aplicaciones de agua caliente, tales como tubos para suelo radiante, o para distribución de agua caliente comprenden habitualmente polietileno reticulado (PEX).

40 **[0027]** La reticulación del polietileno se puede lograr de varias maneras con métodos conocidos por los expertos, tales como reticulación por radiación, reticulación con peróxidos, reticulación con grupos reticulables, reticulación con ionómeros, o combinaciones de dichos procedimientos. En la reticulación por radiación, la reticulación tiene lugar mediante la irradiación del polímero con radiación de alta energía, tal como radiación de electrones, mientras que en la reticulación con peróxidos, la reticulación tiene lugar mediante la adición de compuestos de peróxido, tales como peróxido de dicumilo, los cuales forman radicales libres. En la reticulación con grupos reticulables, en el polímero se insertan comonómeros reactivos, preferentemente comonómeros poliinsaturados, en particular dienos no conjugados tales como 1,7-octadieno y 7-metil-1,6-octadieno. En la reticulación con ionómeros, el polímero contiene grupos ionizables, los cuales reaccionan con reactivos de reticulación iónicos, polivalentes, mientras desarrollan enlaces iónicos.

50 **[0028]** Se puede usar cualquier proceso adecuado que dé como resultado la reticulación del polietileno. Preferentemente, la reticulación se logra mediante reticulación con peróxidos o usando irradiación.

[0029] Hay disponibles comercialmente materiales de polietileno apropiados, ya sean reticulados o no, para la preparación de tubos o cables, o los mismos se pueden preparar mediante procedimientos conocidos por los expertos.

55 **[0030]** Si la poliolefina es polipropileno, la misma puede ser un homopolímero, un copolímero, o una mezcla de los mismos. El polipropileno puede ser unimodal o multimodal, por ejemplo bimodal.

60 **[0031]** Preferentemente, la poliolefina comprende un copolímero de propileno, más preferentemente un copolímero aleatorio de propileno. En calidad de comonómeros, se pueden usar etileno y/o alfa-olefinas C4-C12. Preferentemente, las unidades comonoméricas están presentes en una cantidad de un 10,0 % en peso o menor, más preferentemente un 5,0 % en peso o menor, sobre la base del peso del copolímero de propileno. En realizaciones preferidas, las unidades comonoméricas están presentes en una cantidad de entre un 0,5 y un 10,0 % en peso, más preferentemente entre un 1,0 % en peso y un 5,0 % en peso, sobre la base del peso del copolímero de propileno.

[0032] En una realización preferida, se puede usar una mezcla de un homopolímero de propileno y un copolímero aleatorio de propileno, dando como resultado así una matriz de polipropileno multimodal, preferentemente bimodal. Como alternativa, podría preferirse la provisión de una mezcla de dos copolímeros aleatorios de propileno diferentes.

5 [0033] Preferentemente, el polipropileno multimodal se prepara mediante mezcla en reactor, es decir, un primer polipropileno, preferentemente un homopolímero o un copolímero aleatorio, se prepara en un primer reactor, y posteriormente se transfiere a un segundo reactor en donde se prepara el segundo polipropileno, preferentemente un copolímero aleatorio.

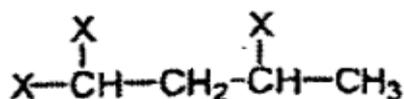
10 [0034] También es posible proporcionar una matriz de polipropileno unimodal o multimodal, seguida por la preparación de una fase de caucho de etileno-propileno dispersada dentro de la matriz para mejorar el comportamiento a los impactos.

15 [0035] La poliolefina según se ha descrito anteriormente se puede preparar usando un catalizador convencional conocido por los expertos. Preferentemente, el catalizador es un catalizador Ziegler-Natta. Alternativamente, se pueden usar catalizadores con un único centro activo, tales como catalizadores metalocénicos.

20 [0036] Hay disponibles comercialmente materiales de polipropileno apropiados para la preparación de tubos o cables, o los mismos se pueden preparar mediante procedimientos conocidos por los expertos. Se dan a conocer polímeros de propileno para tubos, por ejemplo, en el documento W02006/122703.

(ii) El fenol estéricamente impedido

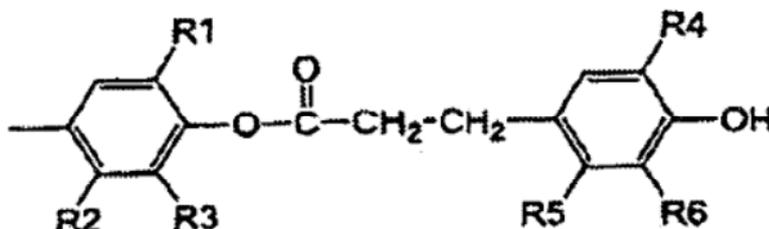
25 [0037] Además de la poliolefina antes descrita, la composición polimérica comprende un fenol estéricamente impedido de la siguiente fórmula:



30

en donde los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes, tienen la siguiente fórmula:

35



45

en donde R1 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono; R2, R3, R5 y R6, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono.

50 [0038] Con respecto a R1 y R4, los ejemplos de alquilo pueden incluir alquilo lineal, de cadena ramificada o cíclico, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, tert-pentilo, 2-metilbutilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, tert-hexilo, ciclohexilo, heptilo, n-octilo, isooctilo, sec-octilo, tert-octilo, 2-etilhexilo. De entre los mismos, se prefiere alquilo que tenga entre 1 y 5 átomos de carbono, de forma particularmente preferente tert-butilo.

55

[0039] Con respecto a R2, R3, R5 y R6, los ejemplos de alquilo pueden incluir alquilo lineal, de cadena ramificada o cíclico, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, tert-pentilo, 2-metilbutilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, tert-hexilo, ciclohexilo, heptilo, n-octilo, isooctilo, sec-octilo, tert-octilo, 2-etilhexilo. De entre los mismos, se prefiere alquilo que tenga entre 1 y 5 átomos de carbono. De entre los mismos, R2 y R3 son de forma particularmente preferible átomo de hidrógeno o metilo, R5 es de forma particularmente preferible átomo de hidrógeno, y R6 es de forma particularmente preferible tert-butilo.

60

[0040] En una realización preferida, el fenol estéricamente impedido se selecciona del grupo consistente en 1,1,3-tris(2-

5 metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(3-metil-4-(3-(3,5-ditert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(3-metil-4-(3-(3-metil-5-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3-metil-5-tert-butil-4-hidroxifenil)-propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, o cualquier mezcla de los mismos. Más preferentemente, el fenol estéricamente impedido se selecciona de 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(3-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, o cualquier mezcla de los mismos.

10 **[0041]** Preferentemente, el fenol estéricamente impedido está presente en una cantidad de un 2,0 % en peso o menor, más preferentemente un 1,0 % en peso o menor, sobre la base del peso de la composición polimérica. Se prefiere que el fenol estéricamente impedido esté presente en una cantidad de entre un 0,05 % en peso y un 2,0 % en peso, más preferentemente entre un 0,1 % en peso y un 1,0 % en peso, incluso más preferentemente entre un 0,1 % en peso y un 0,6 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica.

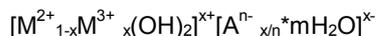
15 **[0042]** El fenol estéricamente impedido descrito anteriormente está disponible comercialmente (por ejemplo, bajo la marca comercial GSY-242 de Yoshitomi Fine Chemicals) o se puede preparar mediante métodos conocidos por los expertos y descritos, por ejemplo, en los documentos EP 1 253 169, JP-A-8-225495 ó US 5.883.286.

(iii) La hidrotalcita y/o el difosfito

20 **[0043]** Además de la poliolefina y el fenol estéricamente impedido descritos anteriormente, la composición polimérica de la presente invención comprende una hidrotalcita y/o difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.

25 **[0044]** Las hidrotalcitas son derivados de la brucita, un mineral de hidróxido de magnesio estratificado de origen natural. En la presente invención, se puede usar hidrotalcita natural y/o sintética. El producto natural se puede describir como $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Se pueden elaborar hidrotalcitas sintéticas sustituyendo algunos de los cationes de magnesio normalmente presentes en una capa por un catión de metal trivalente tal como Al. Los cationes de magnesio también se pueden sustituir por otros cationes divalentes. Esta sustitución da como resultado una carga positiva neta residente en la capa, lo cual requiere la intercalación de un anión para lograr una carga neutra neta.

30 **[0045]** En principio, se pueden describir hidrotalcitas por medio de la siguiente fórmula general:



35 **[0046]** En una realización preferida, la hidrotalcita es $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}(CO_3) \cdot 3,5 H_2O$ (disponible, por ejemplo, bajo el nombre comercial DHT-4A en Kyowa).

40 **[0047]** En otras realizaciones preferidas, la hidrotalcita es $Mg_{4,35}Al_2(OH)_{11,36}(CO_3)_{1,67} \cdot H_2O$ (disponible, por ejemplo, en Reheis Inc. bajo el nombre comercial L-55R11) o $Mg_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 2,85 H_2O$ (disponible, por ejemplo, en Baerlocher GmbH bajo el nombre comercial Baeropol MC 6280).

45 **[0048]** Preferentemente, la hidrotalcita está presente en una cantidad de un 3,0 % en peso o menor, más preferentemente un 2,0 % en peso o menor, incluso más preferentemente un 1,0 % en peso o menor, y de la forma más preferente un 0,5 % en peso o menor, sobre la base del peso de la composición polimérica. Se prefiere que la hidrotalcita esté presente en una cantidad de entre un 0,01 % en peso y un 2,0 % en peso, más preferentemente entre un 0,05 % en peso y un 1,0 % en peso, incluso más preferentemente entre un 0,05 % en peso y un 0,5 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica.

[0049] La hidrotalcita está disponible comercialmente o se puede preparar por métodos comúnmente conocidos.

50 **[0050]** Como alternativa a la hidrotalcita, se puede adicionar difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol a la poliolefina y el fenol estéricamente impedido. En la presente invención, también es posible adicionar la hidrotalcita junto con el difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol a la poliolefina y el fenol estéricamente impedido.

55 **[0051]** Preferentemente, el difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol está presente en una cantidad de un 1,0 % en peso o menor, más preferentemente un 0,5 % en peso o menor, incluso más preferentemente un 0,2 % en peso o menor, sobre la base del peso de la composición polimérica. Se prefiere que el difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol esté presente en una cantidad de entre un 0,01 % en peso y un 0,5 % en peso, más preferentemente entre un 0,01 % en peso y un 0,2 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica.

60 **[0052]** El difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol está disponible comercialmente, por ejemplo, bajo la marca comercial Doverphos 9228 en Dover Chemical.

Aditivos opcionales

[0053] Además de los componentes esenciales antes descritos, a la composición polimérica se le pueden añadir aditivos opcionales.

5 [0054] El aditivo opcional puede comprender además antioxidantes comúnmente conocidos tales como fenoles estéricamente impedidos, antioxidantes basados en fosfitos y/o fosfonitos, antioxidantes basados en tioéteres, o antioxidantes basados en aminas, los cuales son diferentes con respecto al fenol impedido estéricamente y el difosfito antes descritos. No obstante, también puede que se prefiera que la composición polimérica no comprenda antioxidantes adicionales basados en fenoles, fosfitos y/o fosfonitos sino únicamente aquellos que se definen en la reivindicación 1 de la presente invención.

10 [0055] El aditivo opcional también puede comprender estabilizantes de UV, tales como estabilizantes de luz de aminas impedidas, y cualquier ingrediente que se adicione comúnmente a las poliolefinas, en particular poliolefinas usadas para la preparación de tubos y cables, con el fin de mejorar la estabilidad y/o propiedades de procesado.

15 [0056] Los componentes de la composición polimérica, ya sean esenciales o únicamente opcionales, se pueden mezclar con métodos de mezcla conocidos comúnmente, por ejemplo, en una extrusora o un dispositivo de amasamiento.

20 **Otros aspectos de la presente invención**

[0057] Según otro aspecto, la presente invención proporciona un artículo conformado, que comprende la composición polimérica de acuerdo con lo definido anteriormente.

25 [0058] Preferentemente, el artículo conformado es un tubo, por ejemplo, un tubo para aplicaciones de agua caliente y fría.

[0059] En otra realización, el artículo conformado es un cable, en particular un cable de alimentación, que tiene una o más capas poliméricas.

30 [0060] En una realización preferida, el artículo conformado, tal como un tubo o un cable, comprende un metal seleccionado del grupo consistente en cobre, hierro, cobalto, manganeso, y titanio, y/o una sal de estos metales.

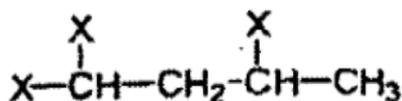
35 [0061] Preferentemente, el metal y/o sal del mismo está en contacto con la composición polimérica. La expresión "en contacto" debe interpretarse en sentido amplio y abarca, por ejemplo, la distribución del metal o una sal del mismo dentro de la mayor parte de la composición polimérica así como cualquier contacto a través de la superficie de la composición polimérica.

[0062] En una realización preferida, el artículo conformado es un tubo y el metal está presente en forma de un accesorio metálico. Preferentemente, el accesorio metálico es un accesorio de latón.

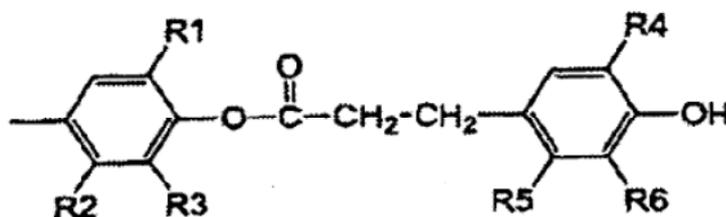
40 [0063] En otra realización preferida, el artículo conformado es un cable y el metal está presente en forma de un conductor metálico, en particular un conductor de cobre.

45 [0064] De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona un agente desactivador de metales, que comprende los siguientes componentes:

(i) un fenol estéricamente impedido de la siguiente fórmula:



55 en donde los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes, tienen la siguiente fórmula:



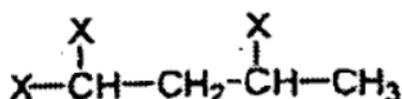
en donde R1 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono; R2, R3, R5, y R6 que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono,

5 (ii) una hidrotalcita y/o difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.

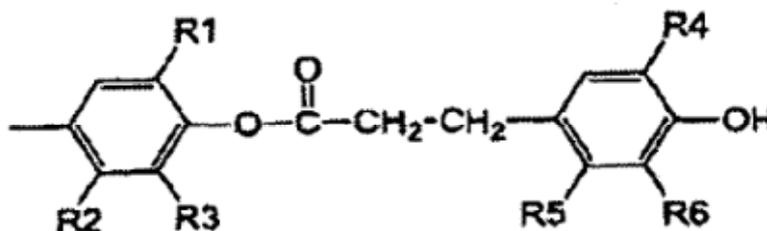
[0065] Con respecto a los componentes del agente de desactivación de metales, se puede hacer referencia a las declaraciones realizadas anteriormente cuando se describía la composición polimérica de la presente invención. En una realización preferida, el agente se proporciona en forma de un kit, es decir, un envase en el que los componentes están todavía separados.

[0066] No obstante, también es posible proporcionar los componentes en forma de una mezcla.

[0067] De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de un fenol estéricamente impedido para desactivación de metales en una composición polimérica, en donde el fenol estéricamente impedido tiene la siguiente fórmula:



25 en donde los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes, tienen la siguiente fórmula:



35 en donde R1 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono; R2, R3, R5, y R6, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono, y en donde la composición polimérica comprende una poliolefina.

[0068] Preferentemente, el fenol estéricamente impedido se usa en combinación con una hidrotalcita y/o difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.

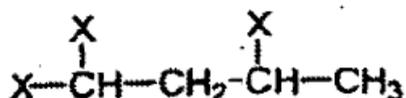
45 [0069] Con respecto a otros detalles sobre el fenol estéricamente impedido, la hidrotalcita y el difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, se puede hacer referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se describía la composición polimérica de la presente invención.

[0070] Preferentemente, la desactivación de metales va dirigida a un metal seleccionado del grupo consistente en cobre, hierro, cobalto, manganeso, y titanio, y/o una sal de estos metales.

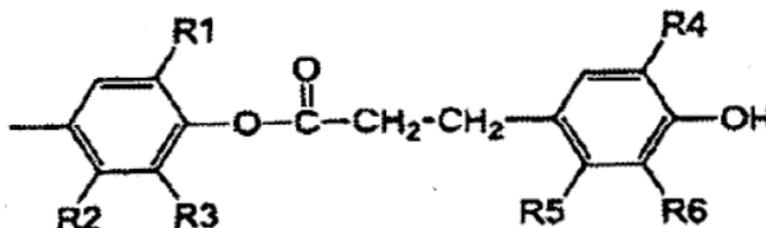
[0071] Según otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de una composición polimérica para reducir la degradación fomentada por metales en un artículo conformado, en donde el artículo conformado comprende y/o está en contacto con un metal seleccionado del grupo consistente en cobre, hierro, cobalto, manganeso, y titanio, y/o una sal de estos metales, y la composición polimérica comprende

(i) una poliolefina, y

(ii) un fenol estéricamente impedido de la siguiente fórmula:



en donde los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes, tienen la siguiente fórmula:



en donde R1 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono; R2, R3, R5, y R6, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono.

[0072] Reducción de la degradación fomentada por metales significa que la composición polimérica tiene un efecto de desactivación de metales cuando se pone en contacto con metales nocivos tales como cobre, que inician o catalizan la degradación de poliolefinas.

[0073] En una realización preferida, la composición polimérica definida anteriormente se usa para la preparación de un artículo conformado, por ejemplo, un tubo para agua, que está en contacto con un medio que comprende un metal seleccionado del grupo consistente en cobre, hierro, cobalto, manganeso, y titanio, y/o una sal de estos metales. Como ejemplo, el medio que está en contacto con el artículo conformado es agua que contiene cobre o una sal del mismo.

[0074] Preferentemente, la composición polimérica comprende además una hidrotalcita y/o difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.

[0075] Con respecto a otros detalles sobre la poliolefina, el fenol estéricamente impedido, la hidrotalcita y el difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, se puede hacer referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se describía la composición polimérica de la presente invención.

[0076] Preferentemente, el artículo conformado es un tubo, por ejemplo, un tubo para aplicaciones de agua caliente y fría.

[0077] En otra realización preferida, el artículo conformado es un cable, en particular un cable de alimentación, que tiene una o más capas poliméricas.

[0078] Preferentemente, el metal y/o sal del mismo está en contacto con la composición polimérica. La expresión "en contacto" debe interpretarse en un sentido amplio y abarca, por ejemplo, la distribución del metal o una sal del mismo dentro de la mayor parte de la composición polimérica así como cualquier contacto a través de la superficie de la composición polimérica.

[0079] En una realización preferida, el metal está presente en forma de un accesorio metálico. Preferentemente, el accesorio metálico es un accesorio de latón.

[0080] Tal como se ha expresado en líneas generales anteriormente, el metal o una sal del mismo, también puede entrar en contacto con la composición polimérica a través de un medio acuoso que comprenda dicho metal o sal metálica. Como ejemplo, el medio podría ser agua, que contenga cobre, transportada dentro del tubo.

Ejemplos

1. Métodos de medición

Índice de fluidez MFR

[0081] Los índices de fluidez se midieron con una carga de 2,16 kg a 230 °C para polipropileno y a 190 °C para polietileno. El índice de fluidez es aquella cantidad de polímero en gramos que extruye el aparato de prueba normalizado según la ISO 1133 en 10 minutos a una temperatura de 230 °C ó 190 °C respectivamente, bajo una carga de 2,16 kg.

Comportamiento de degradación fomentada por metales

[0082] Preparación de muestras poliméricas en contacto con cobre: Véase más abajo.

[0083] Valoración del comportamiento de degradación basado en una prueba en horno de acuerdo con la ISO 4577:1983.

5 **2. Preparación y evaluación de muestras de prueba**

[0084] Para demostrar el efecto desactivador de metales de una composición de poliolefina que comprende el fenol estéricamente impedido específico, se proporcionaron las siguientes composiciones:

- 10 Compo. 1 99,93 % en peso de copolímero aleatorio de propileno,
 contenido de C2: 3,6 % en peso; MFR₂(230 °C)=0,25 g/10 minutos
 0,07 % en peso de estearato de calcio
- 15 Compo. 2 99,73 % en peso de copolímero aleatorio de propileno (igual que arriba)
 0,2 % en peso de 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-
 20 butilfenil)butano
 0,07 % en peso de estearato de calcio
- Compo. 3 99,43 % en peso de copolímero aleatorio de propileno (igual que arriba)
- 25 0,5 % en peso de 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-
 butilfenil)butano
 0,07 % en peso de estearato de calcio
- 30 **[0085]** Para demostrar el efecto sinérgico con respecto a la desactivación de metales que resulta de la combinación de un fenol estéricamente impedido específico con hidrotalcita y/o difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritrol, se proporcionaron las siguientes composiciones:
- 35 Compo. 4 99,63 % en peso de un copolímero aleatorio de propileno (contenido de C2: 3,6 % en peso; MFR₂
 (230 °C)=0,25 g/10 minutos
 0,2 % en peso de 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-
 40 butilfenil)butano
 0,1 % en peso de tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito
 0,07 % en peso de estearato de calcio
- 45 Compo. 5 99,65 % en peso de un copolímero aleatorio de propileno (igual que arriba)
 0,2 % en peso de 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-
 50 butilfenil)butano
 0,08 de difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritrol
 0,07 % en peso de estearato de calcio
- Compo. 6 99,53 % en peso de un copolímero aleatorio de propileno (igual que arriba)
- 55 0,2 % en peso de 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-
 butilfenil)butano
 0,1 % en peso de hidrotalcita (Mg_{4,5}Al₂(OH)₁₃(CO₃) * 3,5 H₂O)
- 60 0,1 % en peso de tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito
 0,07 % en peso de estearato de calcio
- Compo. 7 99,55 % en peso de un copolímero aleatorio de propileno (igual que arriba)

0,2 % en peso de 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano

5 0,08 % en peso de difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol

0,1 % en peso de hidrotalcita ($Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}(CO_3) \cdot 3,5 H_2O$)

10 0,07 % en peso de estearato de calcio

[0086] El estearato de calcio se adicionó como lubricante. No tiene ningún efecto significativo sobre la desactivación de metales.

15 [0087] A partir de estas composiciones se prepararon de la manera siguiente muestras de prueba 1 a 7 que comprenden cobre:

[0088] A partir de cada composición, se prepararon dos placas comprimidas que tenían un grosor de aproximadamente 1 mm. Posteriormente, se colocó una red de cobre entre las placas y se aplicó una presión de 50 bares, temperatura de presión 220 °C. Así, se obtiene una muestra de prueba de polipropileno que incluye una red de cobre.

20 [0089] A continuación, las muestras que contenían cobre se sometieron a una prueba de estabilidad en un horno a temperatura elevada. La prueba de estabilidad y la valoración del comportamiento de degradación se realizó sobre la base de la ISO 4577:1983 (Determinación de la estabilidad oxidativa térmica en aire – método del horno).

25 [0090] Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Tabla 1: desactivación de metales con fenol estéricamente impedido

	Muestra 1 (Ejemplo Comparativo)	Muestra 2	Muestra 3
Tiempo de fallo a 140 °C en aire	1.008 h	1.704 h	1.922 h
Tiempo de fallo a 120 °C en aire	>2.600 h	>3.900 h	>3.900 h

30 [0091] Los resultados indican claramente que, para la desactivación de metales en una composición de poliolefina, se pueden usar fenoles estéricamente impedidos según se ha descrito en la presente invención. En otras palabras, el uso de estos fenoles estéricamente impedidos reduce la degradación fomentada por metales, de poliolefinas.

Tabla 2: desactivación de metales con fenol estéricamente impedido en combinación con hidrotalcita y/o difosfito

	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7
Tiempo de fallo a 140 °C en aire	144 h	288 h	1.704 h	>3.900 h
Tiempo de fallo a 120 °C en aire	1.008 h	>3.900 h	>3.900 h	>3.900 h

35 [0092] La muestra 4, que se proporcionó como referencia, comprende tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, es decir, un antioxidante de fosfito conocido comúnmente disponible bajo su nombre comercial Irgafos 168. Sustituyendo tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito o bien con hidrotalcita o bien con difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol (conocido también bajo su nombre comercial Doverphos 9228), se puede observar una reducción significativa de la degradación fomentada por metales. Cuando se usa hidrotalcita en combinación con difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, se obtiene incluso una mejora adicional en la desactivación de los metales.

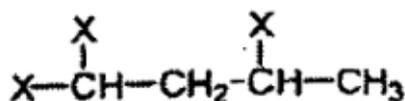
40

REIVINDICACIONES

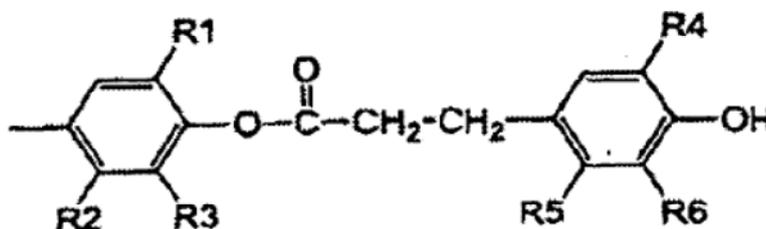
1. Composición polimérica, que comprende

(i) una poliolefina,

(ii) un fenol estéricamente impedido de la fórmula siguiente:



en donde los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes, tienen la siguiente fórmula:



en donde R1 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono; R2, R3, R5 y R6, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono,

(iii) una hidrotalcita y/o difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritrol.

2. Composición polimérica según la reivindicación 1, en la que la poliolefina se selecciona de polietileno, polipropileno, o cualquier mezcla de los mismos.

3. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno está reticulado.

4. Composición polimérica según la reivindicación 2, en la que el polipropileno es un copolímero aleatorio que comprende unidades comonoméricas obtenidas a partir de etileno y/o alfa-olefinas C₄ a C₁₂.

5. Composición polimérica según la reivindicación 4, en la que el copolímero aleatorio de propileno tiene una cantidad de unidades comonoméricas del 10,0 % en peso o menos.

6. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el fenol estéricamente impedido se selecciona del grupo consistente en 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(3-metil-4-(3-(3,5-ditert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(3-metil-4-(3-(3-metil-5-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3-metil-5-tert-butil-4-hidroxifenil)-propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, o cualquier mezcla de los mismos. Más preferentemente, el fenol estéricamente impedido se selecciona de 1,1,3-tris(2-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(3-metil-4-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi)-5-tert-butilfenil)butano, o cualquier mezcla de los mismos.

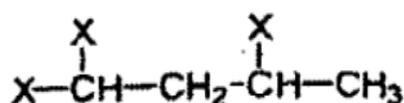
7. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el fenol estéricamente impedido está presente en una cantidad de entre un 2,0 % en peso y un 0,05 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica.

8. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la hidrotalcita es Mg_{4,5}Al₂(OH)₁₃(CO₃) * 3,5 H₂O.

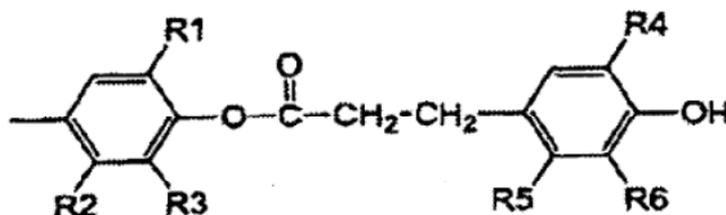
9. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la hidrotalcita está presente en una cantidad de entre un 3,0 % en peso y un 0,01 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica.

10. Composición polimérica según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol está presente en una cantidad de entre un 1,0 % en peso y un 0,01 % en peso, sobre la base del peso de la composición polimérica.
- 5 11. Artículo conformado, que comprende la composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Artículo conformado según la reivindicación 11, que es un tubo.
13. Artículo conformado según la reivindicación 11, que es un cable.
- 10 14. Artículo conformado según una de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende además un metal seleccionado del grupo consistente en cobre, hierro, cobalto, manganeso y titanio, y/o una sal de estos metales.
- 15 15. Artículo conformado según la reivindicación 14, en el que el metal y/o sal del mismo está en contacto con la composición polimérica.
16. Artículo conformado según una de las reivindicaciones 11 a 15, en el que el metal está presente en forma de un accesorio metálico.
- 20 17. Artículo conformado, según la reivindicación 16, en el que el accesorio metálico es un accesorio de latón.
18. Agente desactivador de metales, que comprende los siguientes componentes:

(i) un fenol estéricamente impedido de la siguiente fórmula:



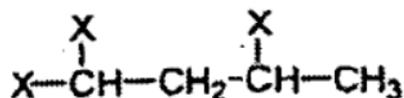
en donde los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes, tienen la siguiente fórmula:



en donde R1 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono; R2, R3, R5, y R6 que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono,

(ii) una hidrotalcita y/o difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.

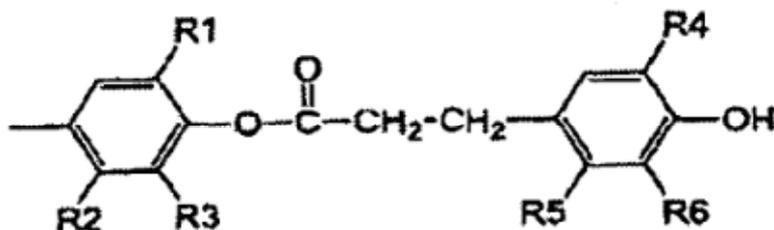
19. Agente desactivador de metales según la reivindicación 18, en el que el agente se proporciona en forma de un kit.
20. Agente desactivador de metales según la reivindicación 18, en el que los componentes se proporcionan en forma de una mezcla.
21. Uso de un fenol estéricamente impedido para desactivación de metales en una composición polimérica, en donde el fenol estéricamente impedido tiene la siguiente fórmula:



en donde los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes, tienen la siguiente fórmula:

5

10



15

en donde R1 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono; R2, R3, R5, y R6, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono, y en donde la composición polimérica comprende una poliolefina.

22.

Uso según la reivindicación 21, en el que el fenol estéricamente impedido se usa en combinación con una hidrotalcita y/o difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.

20

23.

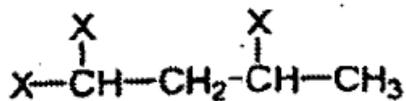
Uso de una composición polimérica para reducir la degradación fomentada por metales en un artículo conformado, en donde el artículo conformado comprende un metal y/o entra en contacto con un metal, seleccionándose el metal del grupo consistente en cobre, hierro, cobalto, manganeso, y titanio, y/o una sal de estos metales, y la composición polimérica comprende:

25

(i) una poliolefina, y

(ii) un fenol estéricamente impedido de la siguiente fórmula:

30

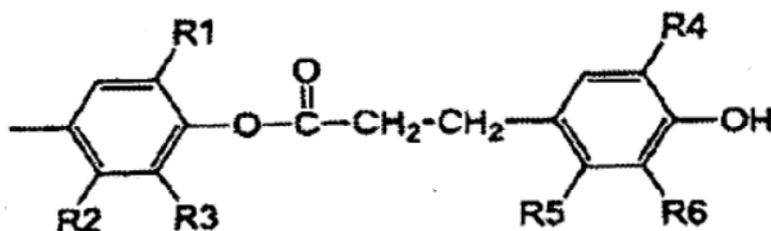


35

en donde los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes, tienen la siguiente fórmula:

40

45



50

en donde R1 y R4, que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono; R2, R3, R5, y R6, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono.

24. Uso según la reivindicación 23, comprendiendo además la composición polimérica una hidrotalcita y/o difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol.