

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 320**

51 Int. Cl.:

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/1545 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09793479 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2361280**

54 Título: **Composición de polietileno para conductos de agua con una resistencia al cloro mejorada**

30 Prioridad:

22.12.2008 EP 08022281

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

27.03.2013

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**PALMLÖF, MAGNUS y
ODERKERK, JEROEN**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

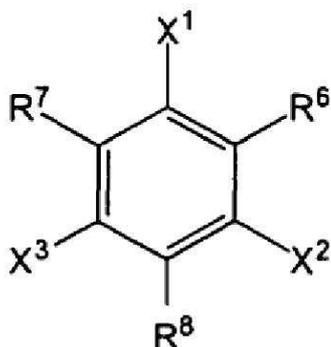
ES 2 399 320 T3

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 de polietileno para conductos de agua con una resistencia al cloro mejorada

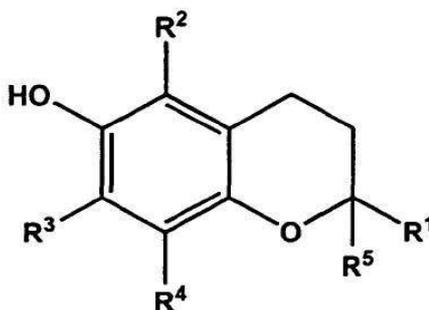
- 5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno con buena resistencia a la degradación causada por el agua clorada, de manera particular a la utilización de una combinación de tipos particulares de antioxidantes para incrementar la resistencia de una composición de polietileno contra la degradación causada por el contacto con agua clorada.
- 10 El progreso reciente en la fabricación y el procesado de polímeros ha conducido a la aplicación de los plásticos en prácticamente cada aspecto de la vida diaria moderna. Sin embargo, los compuestos poliméricos son propensos a envejecer bajo los efectos de oxidantes, luz y calor. Esto da lugar a una pérdida de resistencia, rigidez y flexibilidad, decoloración y rayado, así como a una pérdida de brillo.
- 15 En la técnica se conoce que los antioxidantes y los estabilizantes a la luz pueden evitar o, como mínimo, reducir estos efectos. Se añaden varios tipos de aditivos a los polímeros para protegerlos durante el procesado y para conseguir las propiedades finales de utilización deseadas. Los aditivos se dividen, en general, en estabilizantes y modificadores. Los estabilizantes, tal como los antioxidantes, que se utilizan de manera tradicional en la actualidad comprenden compuestos fenólicos estéricamente impedidos, amins aromáticas, estabilizantes de tipo amina impedidos, organofosfitos/fosfonitos y tioéteres. Sin embargo, deben seleccionarse minuciosamente las combinaciones apropiadas de estabilizantes, dependiendo de las propiedades finales deseadas que debe tener el artículo polimérico.
- 20 El documento WO 2004/024810 se refiere a la estabilización de materiales poliméricos y da a conocer una amplia multitud de estabilizantes y diferentes tipos de material polimérico.
- 25 Además de muchas otras aplicaciones, se utilizan poliolefinas para la preparación de conductos para el sistema de distribución de agua de consumo. En muchos casos, se añade cloro al agua. Por lo tanto, el agua clorada está en contacto permanente con el material del conducto. Debido al contacto permanente con la superficie interna del conducto, se provoca el deterioro de la composición de poliolefina.
- 30 El documento WO 03/064511 da a conocer diferentes tipos de antioxidantes para incrementar el tiempo de vida de un conducto de poliolefina que está en contacto permanente con agua clorada, a saber un ácido graso epoxidado o éster del mismo y/o un compuesto de organoestaño.
- 35 El documento WO 2005/056657 da a conocer materiales de polietileno estabilizados adecuados para conductos con propiedades térmicas, mecánicas y de procesado equilibradas de manera ventajosa que se mantienen en medios de agua clorada. Las composiciones de polietileno comprenden elementos de dos clases diferentes de antioxidantes fenólicos impedidos y, de manera más preferente, antioxidantes, tales como fosfitos y fosfonitos, tales como tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato.
- 40 Sin embargo, aún existe la necesidad de composiciones de polietileno mejoradas adecuadas para aplicaciones de conductos de agua, de manera particular para composiciones de polietileno que tienen un tiempo de vida incrementado en contacto con agua clorada.
- 45 De este modo, un objetivo de la presente invención es dar a conocer tipos particulares de aditivos para la adición a composiciones de polietileno para conductos, cuyos aditivos ayudan a incrementar el tiempo de vida de un conducto de polietileno que está en contacto permanente con agua clorada.
- 50 La presente invención se basa en el descubrimiento de que se puede conseguir el objetivo de la presente invención si la composición de polietileno comprende dos tipos específicos de aditivos.
- 55 Por lo tanto, la presente invención se refiere a la utilización de un compuesto (A) y un compuesto (B) en una composición de polietileno para incrementar el tiempo de vida de un conducto fabricado de dicha composición de polietileno que está en contacto permanente con agua clorada, en la que el compuesto (A) tiene la siguiente fórmula (I):



en la que

- 5
- R⁶, R⁷ y R⁸ son, de manera independiente, radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que pueden comprender grupos OH,
 - X¹, X², y X³ son, de manera independiente, H u OH, con la condición de que, como mínimo, uno entre X¹, X² y X³ sea OH, y
- 10 - la molécula completa no comprende un grupo éster;

en la que el compuesto (B) tiene la siguiente fórmula (II):



- 15
- en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son, de manera independiente, H o radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que pueden comprender heteroátomos; y
- 20 en la que la resina base de dicha composición de polietileno consiste en un homopolímero o copolímero de polietileno.

Los conductos fabricados de una composición de polietileno que comprende los dos compuestos (A) y (B) de la presente invención muestran un tiempo de vida incrementado en contacto con agua clorada que se puede observar a partir de los resultados de las pruebas OIT.

25

En el compuesto (A), según la fórmula (I), los residuos R⁶, R⁷ y R⁸ son, de manera independiente, radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que pueden comprender grupos OH. Esto significa que a parte de los grupos OH, no están presentes más heteroátomos en R⁶, R⁷ y R⁸, de manera que el estabilizante fenólico (A) está, por ejemplo, libre de grupos éster, grupos amida y grupos que contienen fósforo.

30

De manera preferente, R⁶, R⁷ y R⁸, que, de manera independiente, son radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, de manera más preferente, radicales hidrocarbilo alifáticos, que pueden comprender grupos OH, tienen de 2 a 200 átomos de carbono.

35

De manera preferente, R⁶ y R⁷, tienen, de manera independiente, de 2 a 20 átomos de carbono, de manera más preferente, de 3 a 10 átomos de carbono.

ES 2 399 320 T3

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

5 De manera preferente, R⁸ tiene de 20 a 100 átomos de carbono, de manera más preferente, tiene de 30 a 70 átomos de carbono.

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

10 Adicionalmente, es preferente que R⁸ incluya uno o más residuos de hidroxifenilo.

En una realización aún más preferente, R⁸ es un residuo de 2,4,6-tri-metil-3,5-di-(3,5,-di-terc-butil-4-hidroxifenil)benceno.

15 De manera preferente, en el compuesto (A) de fórmula (I) X¹ es OH, y de la manera más preferente, X¹ es OH y X² y X³ son H.

En una realización particular preferente, el compuesto (A) comprende, de manera aún más preferente, consiste en 1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)benceno (Irganox 1330).

20 Los heteroátomos que pueden estar presentes en los radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, R¹, R², R³, R⁴ y/o R⁵, del antioxidante (B), según la fórmula (I), pueden ser oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o similares. Sin embargo, es preferente que R¹, R², R³, R⁴ o R⁵, de manera más preferente, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵, no comprendan heteroátomos, es decir, sean sólo radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, o, tal como se ha mencionado, H.

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

30 Además, de manera preferente, R⁵ es un grupo metilo independientemente de la naturaleza de los otros residuos R² a R⁴.

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

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

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

45 De manera aún más preferente, el antioxidante (B) es 2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol (Vitamina E).

En una realización preferente de la presente invención, se utiliza sólo un compuesto de fórmula (I) junto con sólo un compuesto de fórmula (II).

50 La concentración del compuesto (A) en la composición de polietileno es, de manera preferente, 5000 ppm o inferior, de manera más preferente, 4400 ppm o inferior, de manera aún más preferente, 3900 ppm o inferior, en base a la composición total.

55 La concentración del compuesto (A) en la composición de polietileno es de manera preferente, como mínimo, 1000 ppm, de manera más preferente, como mínimo, 2800 ppm, de manera aún más preferente, como mínimo, 3300 ppm, en base a la composición total.

60 La concentración del compuesto (B) en la composición de polietileno es, de manera preferente, 1500 ppm o inferior, de manera más preferente, 1100 ppm o inferior, de manera aún más preferente, 700 ppm o inferior, en base a la composición total.

La concentración del compuesto (B) en la composición de polietileno es de manera preferente, como mínimo, 250 ppm, de manera más preferente, como mínimo, 300 ppm, de manera aún más preferente, como mínimo, 350 ppm, en base a la composición total.

De manera preferente, la suma de la concentración de los compuestos (A) y (B) está entre 2500 y 6500 ppm, de manera más preferente, entre 3500 y 5000 ppm.

5 De manera preferente, se indica el tiempo de vida incrementado de un conducto mediante un tiempo de inducción al oxígeno, como mínimo, del 50% del conducto no expuesto después de la exposición a agua clorada durante 3 semanas y cuando la muestra se toma del centro de un conducto de grosor. De manera más preferente, el tiempo de inducción al oxígeno es, como mínimo, del 60% del conducto no expuesto, de manera aún más preferente, como mínimo, del 70% del conducto no expuesto, bajo las mismas condiciones.

10 De manera preferente, se muestra el tiempo de vida incrementado de un conducto mediante un tiempo de inducción al oxígeno, como mínimo, del 30% del conducto no expuesto después de la exposición a agua clorada durante 6 semanas y cuando la muestra se toma del centro de un conducto de 2 mm de grosor. De manera más preferente, el tiempo de inducción al oxígeno es, como mínimo, del 40% del conducto no expuesto, bajo las mismas condiciones.

15 La parte de poliolefina de dicha composición de polietileno (denominada resina base) consiste en un homopolímero o copolímero de polietileno.

20 La composición de polietileno puede ser cualquier composición de polietileno que sea adecuada para aplicaciones en conductos, de manera preferente, dichas composiciones de polietileno se pueden extrudir en conductos.

La resina base de dicha composición de polietileno puede ser cualquier homopolímero o copolímero de etileno, de manera aún más preferente, un homopolímero o copolímero de etileno, en los que los comonomeros son alfa-olefinas que tienen entre 3 y 20 átomos de carbono.

25 De manera preferente, la resina base es un homopolímero o copolímero de polietileno multimodal, de manera más preferente bimodal. Esto significa que la resina base de polietileno comprende dos (bimodal) o más (multimodal) fracciones de polietileno con diferente peso molecular promedio en peso que dan lugar a una curva de distribución bimodal o multimodal de pesos moleculares, es decir, el gráfico de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular mostrará dos o más máximos o, como mínimo, será claramente más ancho en comparación con las curvas para las fracciones individuales (unimodales). Dichas resinas se describen en los documentos EP 0 739 937 y WO 02/102891.

35 La resina base tiene una densidad, de manera preferente, entre 925 a 965 kg/m³. Además, la resina base tiene, de manera preferente, un índice de fluidez entre 0,05 y 5 g/10 min.

Son particularmente preferentes las composiciones de polietileno que son capaces de reticularse.

40 Según una realización preferente de la presente invención, la combinación de la presente invención de los compuestos (A) y (B) se utiliza en composiciones de polietileno que se reticulan después de la extrusión de la composición de polietileno a un conducto.

De manera preferente, la reticulación se realiza mediante radiación.

45 Además de los compuestos (A) y (B) de la presente invención, la composición de polietileno puede comprender aditivos adicionales, es decir estabilizantes y modificadores. Los estabilizantes habituales son antioxidantes, los modificadores habituales son agentes antiestáticos y agentes antiniebla, capturadores de ácidos, agentes de soplado, lubricantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento y antibloqueo, así como agentes de relleno, retardantes de llama y reticulantes. La composición de polietileno también puede comprender pigmentos.

50 Los conductos se producen a partir de la composición de polietileno tal como se conoce en la técnica, por ejemplo, mediante extrusión.

Métodos de medición

55 a) Tiempo de Inducción al Oxígeno, OIT

60 La prueba del OIT se realiza según la norma ASTM D3895, y utiliza un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). Se introduce una muestra redonda con un diámetro de 3 mm y un peso de 10 mg del material a analizar en el DSC a temperatura ambiente y la muestra se calienta hasta 200°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Tan pronto como se alcanzan los 200°C, la celda se mantiene en una condición isotérmica y el gas se cambia de nitrógeno a oxígeno. La velocidad de flujo del oxígeno se mantiene a 50 cm³/min. Bajo estas condiciones, el estabilizante se consume con el tiempo hasta que está totalmente agotado. En este punto, la muestra de polímero se degrada u oxida liberando calor

adicional (reacción exotérmica). El tiempo que se emplea para que tenga lugar esta reacción exotérmica a partir del tiempo en que se introduce el oxígeno se indica como el tiempo OIT y es una medición de la estabilidad térmica del material.

5 Se miden muestras por duplicado de cada condición y se calcula el valor promedio.

b) Índice de fluidez

10 El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la capacidad de fluidización y, por tanto, la capacidad de procesamiento del polímero. Cuando mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C y se puede determinar a diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

15 Ejemplos

Las composiciones preparadas para los ejemplos 1 y 2 se muestran en la tabla 1.

La resina base utilizada es un polietileno unimodal con un MFR₂₁ de 10 g/10 min, densidad de 944 kg/m³ y 1,3% molar de 1-buteno como comonomero.

20 Irganox 1330 es 1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil, n° CAS 1709-70-2) benceno, disponible comercialmente en Ciba Speciality Chemicals.

25 La vitamina E es 2,5,7,8-tetrametil-2(4'8'12'-trimetildecil)croman-6-ol (Irganox E 201™, n° CAS 10191-41-0), disponible comercialmente en Ciba Speciality Chemicals.

Las composiciones se prepararon mediante la mezcla en una máquina Buss Compounding y se obtuvieron los residuos a partir de las mismas.

30 La extrusión de conductos se llevó a cabo en un extrusor Battenfeld utilizando un husillo de PE estándar. La temperatura de fusión estaba en el intervalo de 200 a 230°C. Las dimensiones de los conductos fueron de 16 x 2 mm (OD x S). La radiación de conductos se llevó a cabo mediante un haz de electrones a temperatura ambiente en aire utilizando una dosis de 160 kGy ó 190 kGy. Un Gy corresponde a una absorción de energía de 1 Julio/kg.

35 El grado de reticulación XL% se midió mediante la extracción de decalina (medida según la norma ASTM D 2765-01, Método A).

Los conductos se expusieron a agua a 90°C que contenía 9 ppm de cloro libre a un pH de 6,5. El OIT se midió para los conductos no expuestos y después de diferentes tiempos de exposición (3 semanas y 6 semanas).

40 Las muestras se tomaron de la superficie externa del conducto y de la parte central de la pared del conducto, a un mm de las superficies externas. El OIT de los conductos no expuestos se fija a 100 y se recalcula el OIT de los conductos expuestos utilizando el mismo factor que el obtenido para el tiempo medido del conducto no expuesto dividido por 100. Los resultados se muestran en la tabla 2.

45 El ejemplo 1 es según la presente invención, el ejemplo 2 es un ejemplo comparativo.

Tabla 1:

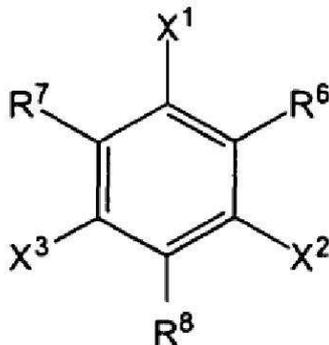
	Ejemplo 1	Ejemplo 2
polímero base /% en peso	99,59	99,64
Irganox 1330/ppm	3600	3600
Vitamina E/ppm	500	-

50 Tabla 2: valores relativos de OIT dependientes del tiempo de exposición y la muestra

	no expuesto	3 semanas, superficie externa	3 semanas, parte central de la pared del conducto	6 semanas, superficie externa	6 semanas, parte central de la pared del conducto
Ejemplo 1	100	21	81	12	51
Ejemplo 2	100	12	45	8	21

REIVINDICACIONES

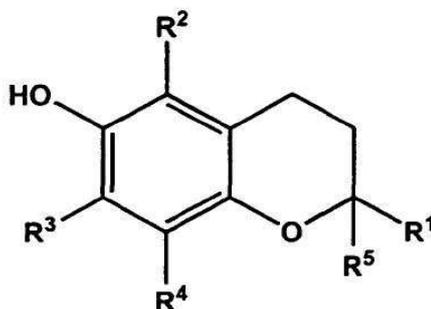
1. Utilización de un compuesto (A) y un compuesto (B) en una composición de polietileno para incrementar el tiempo de vida de un conducto fabricado de dicha composición de polietileno que ésta en contacto permanente con agua clorada, en la que el compuesto (A) tiene la siguiente fórmula (I):



en la que

- R⁶, R⁷ y R⁸ son de manera independiente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que comprenden grupos OH,
- X¹, X², y X³ son de manera independiente H u OH, con la condición de que, como mínimo, uno entre X¹, X² y X³ sea OH, y
- la molécula completa no comprende un grupo éster;

en la que el compuesto (B) tiene la siguiente fórmula (II):



en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son, de manera independiente, H o radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, que pueden comprender heteroátomos, y en la que la resina base de dicha composición de polietileno consiste en un homopolímero o copolímero de polietileno.

2. Utilización, según la reivindicación 1, en la que la concentración del compuesto (A) en la composición de polietileno es entre 1000 y 5000 ppm.

3. Utilización, según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la concentración del compuesto (B) en la composición de polietileno es entre 250 y 1500 ppm.

4. Utilización, según las reivindicaciones 2 ó 3, en la que la suma de la concentración de los compuestos (A) y (B) está entre 2500 y 6500 ppm.

5. Utilización, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende sólo un compuesto de fórmula (I) junto con sólo un compuesto de fórmula (II).

6. Utilización, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tiempo de vida incrementado del conducto se indica mediante un tiempo de inducción al oxígeno, como mínimo, del 50% del conducto no expuesto

ES 2 399 320 T3

después de la exposición a agua clorada durante 3 semanas y cuando la muestra se toma de la parte central de un conducto de 2 mm de grosor.

- 5 7. Utilización, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tiempo de vida incrementado del conducto se indica mediante un tiempo de inducción al oxígeno, como mínimo, del 30% del conducto no expuesto después de la exposición a agua clorada durante 6 semanas y cuando la muestra se toma de la parte central de un conducto de 2 mm de grosor.