

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 038**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2004 E 04813076 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 1692222**

54 Título: **Material de polietileno estabilizado**

30 Prioridad:

**04.12.2003 US 527053 P**

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

**05.11.2013**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**HO, THOI H.;  
CHAM, PAK-MENG;  
SCHRAMM, DETLEF y  
SEHANOBISH, KALYAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 428 038 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

Material de polietileno estabilizado.

5 La presente invención se refiere a resina de polietileno estabilizado y en particular a una resina de polietileno multimodal estabilizado así como a las composiciones que contienen tal resina. La presente invención también se refiere a aplicaciones de tal resina o composición, por ejemplo producir un artículo con forma. La resina y la composición de la invención son particularmente adecuadas para el uso en tuberías.

En particular, la presente invención se refiere a una tubería que comprende:

una resina de polietileno, en la que dicha resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,925 g/cc y una densidad máxima de 0,965 g/cc, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,05 a 5 g/10 minutos; y

10 un sistema antioxidante, en el que dicho sistema antioxidante comprende:

al menos un antioxidante de una primera clase de antioxidantes que es 3,3',3'',5,5',5''-hexa-terc-butil-.alfa.,.alfa.',.alfa.'-(mesitilen-2,4,6-triil)tri-p-cresol;

y al menos un antioxidante de una segunda clase de antioxidantes que es pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) o octadecil-3-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxifenil)-propionato;

15 en la que dicha tubería es capaz de obtener un tiempo F en el Procedimiento APTF-2 de "Jana Laboratories" de al menos 1.000 horas, bajo las siguientes condiciones: pH 6,8 ( $\pm 0,1$ ); cloro 4,1 mg/l ( $\pm 0,1$ ); ORP Nominal 830 mV; temperatura de fluido 110°C ( $\pm 1$ ); temperatura del aire 110°C ( $\pm 1$ ); presión 482,63 KPa (70 psig) ( $\pm 1$ ), caudal 63,09 cc/sg (0,1 galones US/min) ( $\pm 10$  por ciento).

20 El polietileno es conocido para usarse en artículos con forma incluyendo las tuberías. Las composiciones de polietileno con una distribución de peso molecular multimodal (MWD, del Inglés "Molecular Weight Distribution"), por ejemplo una MWD bimodal, pueden ofrecer distintas ventajas en comparación con los polietilenos unimodales u otras poliolefinas. Por ejemplo, los polietilenos bimodales pueden combinar las propiedades mecánicas favorables proporcionadas por un polietileno de peso molecular alto con la buena capacidad de procesamiento de un polietileno de peso molecular bajo. La técnica anterior informa que tales materiales se pueden emplear de manera ventajosa en diversas aplicaciones, incluyendo aplicaciones de película o tubería. Los polietilenos multimodales de la técnica anterior sugeridos para usarse en tuberías incluyen los materiales descritos en los documentos de las solicitudes PCT con los números de publicación WO 97/29152, WO 00/01765, WO 00/18814, WO 01/02480 y WO 01/25328.

30 En vista de las consecuencias potencialmente desastrosas de los fallos del material, la aceptación de cualquier tubería de plástico para la distribución de agua o gas se somete a estándares de producto y requerimientos de realización expuestos en normas, por ejemplo, DIN ((Norma Industrial Alemana o "Deutsche Industrie Norm") o normas definidas por ISO ("International Organization for Standardization", Ginebra, Suiza). Ejemplos de tales estándares incluyen EN ISO 15877:2003 *Plastics piping systems for hot and cold water installations-Chlorinated poly(vinyl chloride)(PVC-C)*(incluyendo las siguientes Partes: Parte 1: *General (the present standard)*, Parte 2: *Pipes*, Parte 3: *Fittings*, Parte 5: *Fitness for purpose of the system*, Parte 7: *Guidance for the assesment of conformity* (CEN ISO/TS 15877-7); EN ISO 15874, *Plastics piping systems for hot and cold water installations-Polypropylene (PP)*(ISO 15874:2003; EN ISO 15875, *Plastics piping systems for hot and cold water installations-Crosslinked polyethylene (PE-X)*(ISO 15875:2003); EN ISO 15876, *Plastics piping systems for hot and cold water installations-Polybutylene (PB)* (ISO 15876:2003); ISO (22391, *Plastics piping systems for hot and cold water installations-PE-RT*; DIN 16833 *Pipes made from polyethylene of raised temperature-resistance (PE-RT) General Quality Requirements Testing*; DIN 4721 *Plastic piping systems for warm water floor heating and radiator connections; polyethylene of raised temperature resistance (PE-RT)*; Oenorm B 5159 *Plastics piping systems of polyethylene with raised temperature resistance (PE-RT) for hot and cold water installations*. Cada uno de estos estándares se incorpora en la presente como referencia en su totalidad.

45 El estado de los materiales de polietileno de la técnica vendidos dentro de las aplicaciones de tubería, tales como tuberías de irrigación, tuberías de aguas residuales, tuberías domésticas (incluyendo calefacción bajo el suelo, sistemas de fusión de la nieve, reparto de agua caliente y fría) puede que tenga que encontrar estándares específicos. Por ejemplo los materiales de polietileno vendidos para tuberías de presión, puede que tengan que encontrar las llamadas clasificaciones PE80 o PE100 (PE significa polietileno). Las tuberías fabricadas a partir de polietilenos que se clasifican como resinas tipo PE80 o tipo PE100 deben resistir una tensión circunferencial mínima, o tensión tangencial ("hoop stress"), de 8 MPa (PE80) o 10 MPa (PE100) a 20°C durante 50 años. Las resinas PE100 son grados de polietileno de alta densidad (HDPE, del Inglés "High Density Polyethylene") que generalmente tienen una densidad de al menos aproximadamente 0,950 g/cm<sup>3</sup> o mayor.

55 Su Fuerza Hidrostática a Largo Plazo (LTHS, del Inglés "Long Term Hydrostatic Strength") relativamente escasa a altas temperaturas ha sido una desventaja reconocida de los polietilenos tradicionales los cuales vuelven a estos materiales inadecuados para usarse en la fabricación de tuberías con exposición a temperaturas mayores, tales como las aplicaciones de tubería domestica. Los sistemas de tubería doméstica generalmente funcionan a presiones

entre  $2 \times 10^5$  y  $10 \times 10^5$  Pa (2 y 10 bar) y temperaturas de hasta aproximadamente 70°C con temperaturas de mal funcionamiento de 95-100°C. Las tuberías domésticas incluyen tuberías para agua caliente y/o fría en redes de calefacción presurizada y agua potable dentro de los edificios así como tuberías para sistemas de fusión de la nieve o recuperación de calor. Por ejemplo, en Estándar Internacional ISO 10508 (primera edición 15 de Octubre de 1995, "Thermoplastic pipes and fittings for hot and cold water systems") se especifican los requerimientos de función para las diversas clases de tuberías de agua caliente, incluyendo calefacción bajo el suelo, conectores de radiador y tuberías sanitarias

En muchas aplicaciones el cloro se añade al agua para usarse como un desinfectante. Los sistemas de agua clorada presentan retos adicionales para los sistemas de tubería de plástico, ya que se sabe que la exposición a cloro incrementa los índices de fallo para sistemas de tubería de plástico (es decir, es necesario menos tiempo hasta que se detecta un escape). Se sabe que el cloro reacciona con el polietileno en una reacción oxidación-reducción que da como resultado la degradación del polímero. Generalmente los antioxidantes se usan para contrarrestar el efecto del cloro, pero se ha descubierto que los antioxidantes convencionales usados con resinas actualmente usadas en aplicaciones de tubería pueden ser extraídos por el agua en un periodo de tiempo relativamente corto.

Por consiguiente, aún hay necesidad de nuevos materiales de polietileno estabilizados que ofrezcan una combinación ventajosamente equilibrada de propiedades térmicas, mecánicas y de procesamiento, y que mantengan sus propiedades físicas en ambientes de agua clorada. Es un objetivo de la presente invención encontrar estas y otras necesidades.

Se ha descubierto que al menos tres factores afectan a la estabilidad de las tuberías de plástico usadas con sistemas de agua clorada. Primero, el exterior de las tuberías está expuesto a oxígeno en el aire. Segundo, el interior de las tuberías está expuesto a cloro en el agua. Se pueden usar antioxidantes para aumentar la resistencia de la tubería a cada uno de estos factores, sin embargo se ha descubierto que cada antioxidante no es igualmente eficaz frente a cada uno de estos factores ambientales. Otro factor que se observó que tiene una relación con la estabilidad a largo plazo de tuberías en sistemas de agua clorada, es la capacidad de los antioxidantes de resistir la extracción desde el agua del interior de la tubería. Actualmente no hay sistemas antioxidantes conocidos que se dirijan satisfactoriamente a la combinación de todos estos factores para resinas de polietileno estándar.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una clase de resinas que muestra una afinidad aumentada hacia aditivos en el sentido de que es menos probable que los aditivos sean extraídos en un ambiente que contiene agua. La presente invención también proporciona una combinación particular de aditivos antioxidantes que demuestran un efecto sinérgico en el alargamiento del tiempo de inducción de oxidación para tuberías de plástico en un sistema de agua clorada.

La resina para usarse en la presente invención es una resina de polietileno con una densidad en el intervalo de entre 0,925 g/cc y 0,965 g/cc. La densidad elegida dependerá del uso previsto, con materiales de menor densidad que proporcionan mayor flexibilidad pero que también presentan menos resistencia a temperatura alta y menor módulo. Para algunas aplicaciones las densidades por encima de aproximadamente 0,940 g/cc serán la más preferidas. La resina también tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de entre 0,05 g/10 minutos y 5 g/10 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1 g/10 minutos.

Los aditivos antioxidantes de la presente invención comprenden al menos dos antioxidantes los cuales operan sinérgicamente para el ambiente de una tubería para usarse con un suministro de agua clorada. Por consiguiente, uno de los antioxidantes deberían elegirse para su función con respecto a la atmósfera externa a la tubería, y otro antioxidante se debería elegir para su función con respecto a la exposición a cloro en el interior de la tubería. Los antioxidantes preferidos incluyen fenoles impedidos ("hindered"), fosfitos y fosfonitos.

La presente invención también se refiere a aplicaciones de tal resina de polietileno formulada y composición y a artículos con forma tales como tuberías, hechas de tal resina de polietileno o composición.

#### Definiciones básicas

El término "interpolímero" se usa en la presente memoria para indicar polímeros preparados por la polimerización de al menos dos monómeros. El término genérico interpolímero abarca así los términos copolímero, normalmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados de más de dos monómeros diferentes, tales como terpolímeros.

Al menos que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes y relaciones son en peso.

La abreviación "ccm" significa centímetros cúbicos.

Al menos que se especifique expresamente lo contrario, el término "índice de fusión" significa el índice de fusión  $I_2$ , tal como se determina de acuerdo con ASTM D1238 bajo una carga de 2,16 kg y a una temperatura de 190°C.

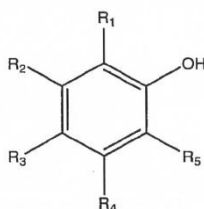
Al menos que se especifique lo contrario, el término "alfa-olefina" ( $\alpha$ -olefina) se refiere a una alfa-olefina alifática o ciclo-alifática que tiene al menos 4, preferiblemente entre 4 y 20 átomos de carbono.

La presente invención proporciona una resina de polietileno con una densidad de al menos aproximadamente 0,925 g/cc, más preferiblemente aproximadamente 0,930 g/cc, lo más preferiblemente aproximadamente 0,940 g/cc. La resina de polietileno puede tener una densidad máxima de aproximadamente 0,965 g/cc. La resina también tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de entre 0,05 g/10 minutos y 5 g/10 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 1 g/10 minutos. La resina también puede tener de manera ventajosa una distribución de peso molecular multimodal. En el documento WO 03/020821 se enseñan las resinas preferidas para usarse en la presente invención, y los procesos adecuados para producirlas. Las resinas usadas en la presente invención pueden ser reticuladas de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica, pero esto no es requerido, y de hecho para muchas aplicaciones se prefiere que las resinas no sean reticuladas.

Mientras no se tenga la intención de estar obligado por la teoría, se propone la hipótesis de que los materiales de mayor densidad alcanzan mejores resultados debido a su estructura cristalina. A mayor densidad del material este contiene menos regiones amorfas. Se cree que el agua puede penetrar estas regiones amorfas y extraer el antioxidante localizado allí, mientras que el agua no puede penetrar las regiones cristalinas. Por tanto, los materiales de mayor densidad ofrecen menos áreas a partir de las cuales se pueden extraer los antioxidantes, dando como resultado mayor concentración de material antioxidante con el paso del tiempo. Se debería indicar que este efecto mejora la función de todos los antioxidantes y no justamente la combinación preferida de los antioxidantes de la presente invención. Fácilmente se entenderá por los expertos en la técnica que este efecto beneficioso de reducir la extracción de antioxidante observado cuando se usa el material de alta densidad no contrarresta otras limitaciones físicas de los materiales de alta densidad, tal como la resistencia y flexibilidad generalmente más escasa. Por tanto, la resina particular usada se debería optimizar para las necesidades de una aplicación particular.

La presente invención también proporciona composiciones que comprenden la resina de polietileno de alta densidad de la invención y un paquete antioxidante que comprende al menos dos aditivos antioxidantes. Se descubrió que los antioxidantes no responden igualmente a diferentes elementos. Por tanto, algunos antioxidantes son mejores en la prevención del deterioro de una tubería cuando se expone al aire, mientras que otros pueden ser mejores en la prevención del deterioro de la misma tubería cuando se expone a cloro. Por consiguiente, para la presente invención, se debería seleccionar un aditivo antioxidante para su eficacia como antioxidante cuando se expone al aire, y el otro aditivo antioxidante se debería elegir para su eficacia cuando se expone a cloro. La elección del antioxidante también puede cambiar dependiendo de si la resina es para ser reticulada.

Para la eficacia frente a la exposición a agua, se sabe que se usa una primera clase de antioxidantes que comprenden fenoles impedidos que corresponden a la fórmula:



En la que  $R_1$  y  $R_5$  independientemente pueden ser  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ó  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  y  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  pueden ser independientemente cualquier hidrocarburo o grupo de hidrocarburo sustituido.

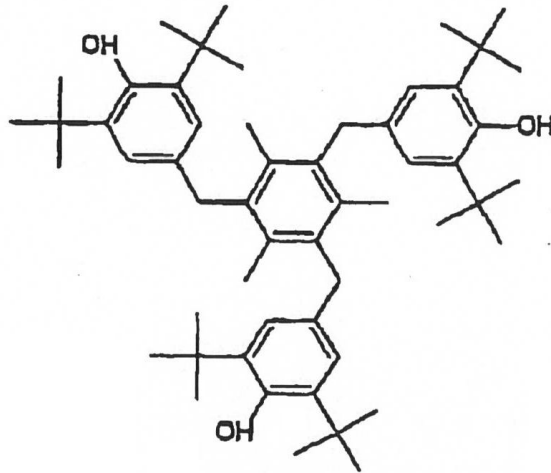
Los grupos R se deberían seleccionar de modo que el antioxidante específico sea más de cinco por ciento soluble en una disolución de hexano a 20°C. Tal como se apreciará por un experto en la técnica, esto significa que generalmente se deberían evitar los grupos polares. Para determinar la solubilidad en hexano, se muele el material en polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 300 micras. A continuación, se añade veinte gramos de este polvo a 100 gramos de hexano, y se agita a temperatura ambiente durante 5 horas. A continuación, se filtra el sólido, se seca y se pesa y se calcula el porcentaje de solubilidad a partir de la diferencia entre el peso del polvo antes y después de la agitación.

El producto hidrolizado del antioxidante también debería ser más del cinco por ciento soluble en una disolución de hexano a 20°C. Para determinar la solubilidad del producto hidrolizado, el antioxidante primero se hidroliza al disolver el antioxidante en un disolvente tal como acetona o dioxano. A continuación, se añade agua en una cantidad para proporcionar una disolución que tiene cinco por ciento en peso de agua. Esta disolución a continuación se somete a reflujo durante siete días o hasta que el material se hidroliza completamente. A continuación, se evapora la disolución para recuperar el sólido y la solubilidad de este material se determina tal como se ha indicado anteriormente.

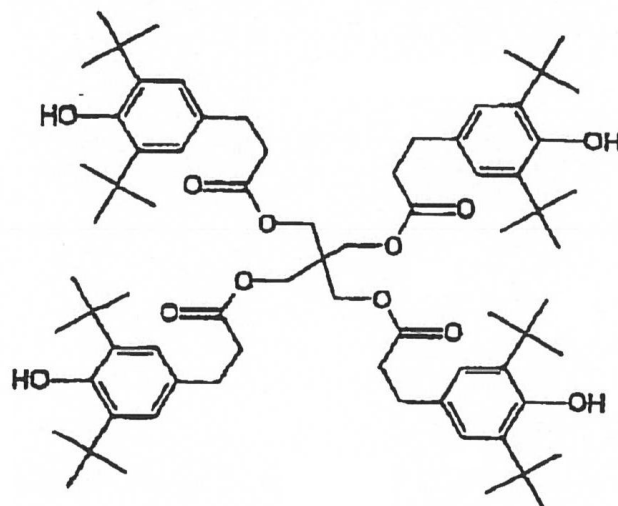
El antioxidante de la primera clase de los antioxidantes usados en la presente invención es 3,3',3'',5,5',5''-hexa-terc-butil-.alfa.,.alfa.,.alfa.'-(mesitilen-2,4,6-triil)tri-p-cresol (CAS 1709-70-2) comercialmente disponible como Irganox 1330 (Ciba Specialty Chemicals) o Ethanox 330 (Albermarle Corporation).

Sin embargo, se descubrió que esta primera clase de antioxidantes no es tan eficaz frente a exposición a cloro y oxígeno como se desea. Para eficacia frente a la exposición a cloro y oxígeno en el aire, se prefiere una segunda clase de antioxidantes.

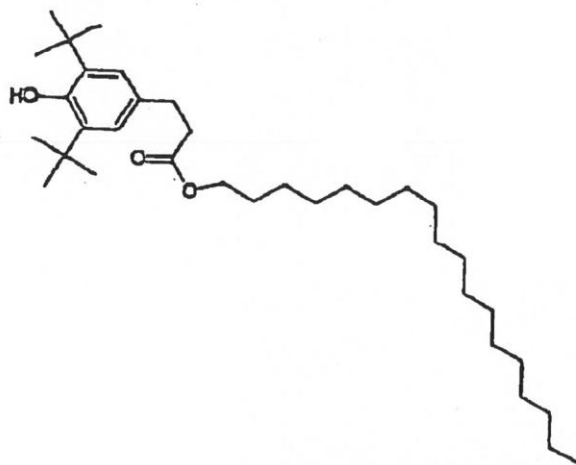
- 5 Ejemplos de la segunda clase de antioxidantes incluyen Pentaeritritol Tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato)(CAS 6683-19-8) disponible como Irganox 1010 (Ciba Specialty Chemicals); Octadecil-3-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxifenil)-propionato (CAS 002082-79-3) disponible como Irganox 1076; y mezclas de los mismos. Las estructuras de los antioxidantes anteriormente enumerados se muestran a continuación.



**IRGANOX 1330**



**IRGANOX 1010**



IRGANOX 1076

5 Por lo tanto, para usarse en tuberías previstas para uso con agua clorada se ha descubierto que un paquete de aditivo que comprende al menos un antioxidante de la primera clase junto con al menos un antioxidante de la segunda clase conduce a resultados sinérgicos. Se prefiere que la resina usada para producir las tuberías contenga desde al menos aproximadamente 300 más preferiblemente 400 y lo más preferiblemente aproximadamente 500 ppm hasta aproximadamente 5.000 ppm, más preferiblemente aproximadamente 4.000 ppm, lo más preferiblemente aproximadamente 3.000 ppm de cada clase de aditivo.

10 También se pueden añadir otros aditivos a la resina o al paquete de antioxidantes, que incluyen aún así otros antioxidantes que pueden ser más eficaces en la prevención de la oxidación a mayores temperaturas a las cuales se expone la resina durante la extrusión. Tales antioxidantes incluyen fosfitos y fosfonitos tales como Tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfato (CAS 31570-04-4) disponible como Irgafos™ 168. Los desactivadores de metal tales como 2',3-bis[[3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionil]]propionohidrazida. (CAS 32687-78-8) disponible como Irganox™ MD 1024 y 2,2'-oxalildiamidobis[etil 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato](disponible como Naugard™ XL1); también se pueden usar de manera ventajosa ayudantes del proceso; estabilizadores de UV; otros antioxidantes; pigmentos o colorantes con las composiciones de la presente invención.

15 Cuando se usa para producir tuberías para usarse con agua clorada, la resina de la presente invención contiene fenoles impedidos tales como Irganox™ 1330, fenoles impedidos tales como Irganox™ 1010 y/o Irganox™ 1076, fosfitos tales como Irgafos 168 y desactivadores de metal tales como Irganox™ MD 1024 y/o Naugard™ XL1.

20 Las resinas o composiciones de la presente invención se pueden usar para la fabricación de un artículo con forma. Tal artículo puede ser un artículo de capa sencilla o uno de capa múltiple, el cual es obtenible mediante técnicas de conversión adecuadas conocidas que aplican calor, presión o una combinación de los mismos para obtener el artículo con forma. Las técnicas de conversión adecuadas incluyen, por ejemplo, moldeado por soplado, moldeado por soplado por extrusión conjunta, moldeado por inyección, moldeado con soplado y estiramiento por inyección, moldeado por compresión, extrusión, pultrusión, satinado y termoformación. Los artículos con forma proporcionados por la invención incluyen, por ejemplo, películas, láminas, fibras, perfiles, molduras y tuberías.

25 Las resinas de polietileno y las composiciones de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuadas para la aplicación duradera, especialmente tuberías, sin la necesidad de entrecruzamiento. Las tuberías que comprenden resina de polietileno como la proporcionada en la presente memoria son otro aspecto de la presente invención e incluyen tuberías monocapa así como tuberías multicapas, incluyendo tuberías de compuesto multicapa. Las tuberías de la invención comprenden la resina de polietileno de alta densidad en forma de una composición (formulación) la cual también contiene el paquete antioxidante de la presente invención, y opcionalmente otros aditivos o rellenos.

30 Las tuberías monocapa de acuerdo con la presente invención consisten en una capa hecha de una composición de acuerdo con la presente invención que comprende una resina de polietileno de alta densidad junto con un paquete antioxidante como el proporcionado en la presente memoria y cualquier aditivo adicionalmente adecuado generalmente usado para aplicaciones de tubería. Tales aditivos incluyen colorantes y materiales, tales como, por ejemplo, estabilizadores del proceso, pigmentos, desactivadores de metal y protectores de UV.

Las tuberías de compuesto multicapa que comprenden uno o más, por ejemplo, una o dos, capas en las que al menos una capa comprende una composición de acuerdo con la presente invención, son también posibles. En tales casos la resina de alta densidad se debería usar al menos para la capa interior ya que esta es la capa que está expuesta al agua. Se debería entender que en una tubería multicapa, el paquete antioxidante usado con la resina de alta densidad puede ser diferente y la resina puede que no esté expuesta al aire. Tales tuberías multicapa incluyen, por ejemplo, tuberías de compuesto de tres capas con la estructura general PE/Adhesivo/Barrera, o tuberías de cinco capas con la estructura general PE/Adhesivo/Barrera/Adhesivo/PE o Poliolefina/Adhesivo/Barrera/Adhesivo/PE. En estas estructuras PE significa capas de polietileno las cuales pueden estar hechas de las mismas o diferentes composiciones de polietileno. Las poliolefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polipropileno y polibutileno, homopolímeros e interpolímeros. La capa barrera puede ser un polímero orgánico capaz de proporcionar las propiedades de barrera deseadas, tales como un copolímero de etilen-vinil alcohol (EVOH), o un metal, por ejemplo, aluminio o acero inoxidable.

La invención además está ilustrada mediante los siguientes Ejemplos, los cuales, sin embargo, no se interpretarán como una limitación de la invención.

### 15 Ejemplos

Se prepararon diversas formulaciones de resina primero mezclando un “masterbatch” que contenía aditivos con una resina base para alcanzar los niveles de aditivo (en ppm) especificados en la Tabla. Para los ejemplos 1-8 la resina base era una resina etileno/octano con una densidad de 0,941 g/cc y un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,85 g/10 min (determinado de acuerdo con ASTM D-1238, condición E, 190°C/2,16 kg). Para el Ejemplo 9 la resina base era resina de polietileno que tenía una densidad de 0,933 y un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,7. Para el Ejemplo 10, la resina base era una resina de polietileno que tenía una densidad de 0,9345 g/cc y un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,6. En la Tabla 1, AO 1 es Irganox™ 1330, un antioxidante de fenol impedido; MD es un desactivador de metal, (Naugard™ XL1 para los Ejemplos 1,3,4,6,8 y 9 e Irganox™ MD1024 para los Ejemplos 2 y 5); AO2 es Chimassorb™ 944 un antioxidante de amina impedida; AO3 es Irgafos™168, un antioxidante de fosfito; AO4 es Irganox™1010, un antioxidante de fenol impedido; y AO5 es Irganox™1076, un fenol impedido.

A continuación, las resinas formuladas se extrudieron en líneas de extrusión de tubería comercial para producir tuberías que tenían un diámetro exterior de 17 mm (excepto para el Ejemplo 9 que era de 16 mm y el Ejemplo 10 que era de 16 mm) y un grosor de 2 mm. Estas tuberías se evaluaron para la resistencia a cloro de acuerdo con el Procedimiento APTF-2 de Jana Laboratories, y se informa del tiempo hasta fallo (tiempo F) en la última columna de la Tabla 1. Las condiciones de ensayo eran las que siguen: pH 6,8 ( $\pm 0,1$ ); Cloro 4,1 mg/L ( $\pm 0,1$ ); ORP Nominal 830mV; temperatura de fluido 110°C ( $\pm 1$ ); temperatura del aire 110°C ( $\pm 1$ ); presión 482,63 KPa (70 psig)( $\pm 1$ ); caudal 63,09 cc/sg (0,1 galones US/min)( $\pm 10$  por ciento).

En un momento de tiempo más tarde se corrió un segundo conjunto de ensayos y se presentaron como Muestras 11-19. Estas muestras todas se realizaron con la resina base que era una resina de etileno/octeno con una densidad de 0,941 g/cc y un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,85 g/10 min (determinado de acuerdo con ASTM D-1238, condición E, 190°C/2,16 kg). El MD era Naugard™ XL1 para las Muestras 11-13 y 15-19 e Irganox™ MD1024 para la Muestra 14. Las tuberías preparadas todas eran de 16 mm de diámetro. El método de ensayo era idéntico al previamente descrito.

Muestra	AO1	MD	AO2	AO3	AO4	AO5	Tiempo F (hr)
1	2329	621	0	960	0	399	1473
2	2373	648	0	959	0	422	1088
3	2207	644	32,4	930	0	413	1531
4	0	500	0	1085	0	401	841
5	0	815	0	1099	0	388	991
6	982	521	1020	959	0	422	957
7	0	0	0	1660	1259	410	1496
8	1336	711	1020	956	0	408	989
9	2200	764	0	0	225	0	1050
10	0	0	0	2000	1800	0	398
11	0	0	0	1200	0	500	386

ES 2 428 038 T3

<b>Muestra</b>	<b>AO1</b>	<b>MD</b>	<b>AO2</b>	<b>AO3</b>	<b>AO4</b>	<b>AO5</b>	<b>Tiempo F (hr)</b>
12	2250	750	0	1190	1022	497	1237
13	0	750	0	1191	2252	497	1336
14	2250	750	0	1190	1022	497	1232
15	1500	750	0	1190	2012	497	1622
16	2250	0	0	1191	1022	497	1330
17	3375	1125	0	1190	2	496	1351
18	4500	1500	0	1188	2	496	1275
19	3375	750	0	1188	2012	496	1524



**REIVINDICACIONES**

1. Una tubería que comprende:
  - 5 una resina de polietileno, en la que dicha resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,925 g/cc y una densidad máxima de 0,965 g/cc, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,05 a 5 g/10 minutos; y un sistema antioxidante, en el que dicho sistema antioxidante comprende:
    - 10 al menos un antioxidante de una primera clase de antioxidantes que es 3,3',3'',5,5',5''-hexa-terc-butil-.alfa.,.alfa.',.alfa.'''-(mesitilen-2,4,6-triil)tri-p-cresol; y al menos un antioxidante de un segunda clase de antioxidantes que es pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) u octadecil-3-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxifenil)-propionato;
      - 15 en la que dicha tubería es capaz de obtener un tiempo F en el Procedimiento APTF-2 de Jana Laboratories de al menos 1.000 horas, bajo las siguientes condiciones: pH 6,8 ( $\pm 0,1$ ); cloro 4,1 mg/l ( $\pm 0,1$ ); ORP Nominal 830 mV; temperatura de fluido 110°C ( $\pm 1$ ); temperatura del aire 110°C ( $\pm 1$ ); presión 482,63 KPa (70 psig)( $\pm 1$ ); caudal 63,09 cc/sg (0,1 galones US/min)( $\pm 10$  por ciento).
  - 15 2. La tubería de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el sistema antioxidante comprende:
    - entre 300 y 5.000 ppm de 3,3',3'',5,5',5''-hexa-terc-butil-.alfa.,.alfa.',.alfa.'''-(mesitilen-2,4,6-triil)tri-p-cresol; y entre 300 y 5.000 ppm de pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) o/y entre 300 y 5.000 ppm de octadecil-3-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxifenil)-propionato.
  - 20 3. La tubería de acuerdo con la reivindicación 1, en la que uno de los antioxidantes proporciona resistencia a extracción y otro proporciona resistencia a oxidación.
  4. La tubería de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el sistema antioxidante comprende además Tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfato.
  5. La tubería de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha resina de polietileno es multimodal.
  - 25 6. La tubería de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de polietileno tiene una densidad de al menos 0,940 g/cc y una densidad máxima de 0,965 g/cc.
  7. La tubería de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de polietileno comprende además uno o más desactivadores de metal.
  8. La tubería de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de polietileno comprende además uno o más estabilizadores basados en fósforo.
  - 30 9. La tubería de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha tubería tiene un tiempo F de más de 1.200 horas.