

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 899**

51 Int. Cl.:

C08K 5/06 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2006 E 06724744 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 1879954**

54 Título: **Uso de un compuesto polioxi orgánico para la producción de composiciones de moldeo poliolefínicas que tiene resistencia mejorada a la degradación termooxidativa útil para la producción de conductos**

30 Prioridad:

13.05.2005 DE 102005023040

08.06.2005 US 688397 P

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

18.11.2013

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)

BRÜHLER STRASSE 60

50389 WESSELING, DE

72 Inventor/es:

VOGT, HEINZ y

NITZ, HANSJÖRG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 429 899 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

Uso de un compuesto polioxi orgánico para la producción de composiciones de moldeo poliolefinicas que tiene resistencia mejorada a la degradación termooxidativa útil para la producción de conductos.

El presente invento se refiere al uso de compuestos polioxi orgánicos para producir una composición de moldeo poliolefinica que tiene resistencia mejorada a la degradación termooxidante y es particularmente apropiada para producir conductos que están en contacto prolongado con líquidos que comprenden desinfectantes con un efecto oxidante.

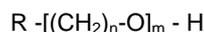
Durante muchos años se ha utilizado composiciones de moldeo que comprenden polietileno (PE), polipropileno (PP) y poli-1-buteno (PB-1) para producir conductos de plástico para la distribución de agua fría y caliente, de preferencia en edificios.

Si bien los conductos que comprenden los plásticos citados tienen muy buena resistencia al agua, se ha encontrado que su vida se limita severamente cuando los conductos entran en contacto con desinfectantes usuales que se adicionan con frecuencia al agua con motivos de higiene. Esto es importante porque pequeñas cantidades de sustancias oxidantes tales como gas de cloro, hipoclorito sódico (licor de blanqueo), hipoclorito cálcico o dióxido de cloro se adicionan generalmente como desinfectantes al agua de la red municipal. En ocasiones se utiliza también peróxido de hidrógeno (H₂O₂) u ozono.

Los conductos de polietileno pueden estar sin reticular o reticulados. La reticulación puede efectuarse con los procedimientos de reticulación industrial usuales por medio de peróxidos orgánicos, ésteres de vinilsilano injertados o por medio de radiación de alta energía (rayos γ o β).

Por consiguiente constituye un objeto del presente invento producir conductos a base de poliolefinas tales como polietileno (PE), polipropileno (PP) o poli-1-buteno (PB-1) con una estabilidad mejorada cuando estos se utilizan para el agua de la red que comprende desinfectantes con un efecto oxidante con lo que las composiciones de poliolefina conservan buena procesabilidad.

Este objeto se obtiene adicionando a una composición de moldeo de la clase genérica citada al inicio que comprende una poliolefina termoplástica una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso basado en el peso total de la composición de moldeo, de un compuesto polioxi orgánico que tiene la fórmula química general:



en donde n es un número entero en el rango de 1 a 10,

m es un número entero en el rango de 3 a 500 y

R es un átomo de hidrógeno o un grupo OH o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y puede comportar sustituyentes adicionales tales como -OH, -COOH, -COOR, -OCH₃ u -OC₂H₅.

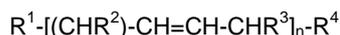
La WO 2001/90230 describe una poliolefina tal como PE o PP que comprende polietilenglicol en cantidades de 5 a 50% en eso como lubricante y está destinada a utilizarse, entre otros, para la producción de conductos. Sin embargo, las altas adiciones de polietilenglicol descritas deterioran las propiedades mecánicas de las poliolefinas y por consiguiente no son apropiadas para el empleo de conductos de agua en edificios sometidos a presión.

La JP-A 09/143318 (Nipón) describe un procedimiento para producir conductos en donde una LLDPE que comprende una combinación de aditivos de fluoropolímero mas polioxialquileno se procesa mediante extrusión y por medio de lo cual dice evitarse el polvo de matriz.

El uso de conformidad con el invento difiere del arte anterior en la incorporación de una cantidad menor de compuesto polioxi de la composición química antes citada, que a pesar de su presencia en estas cantidades pequeñas proporciona a los conductos que comprenden la composición de moldeo buena estabilidad frente a los efectos oxidantes de desinfectantes en el agua durante un largo periodo de tiempo, lo que fue particularmente sorprendente.

Los compuestos polioxi que se ha encontrado que son particularmente útiles son polietilenglicol, metoxipolietilenglicol y polipropilenglicol. Se da preferencia al empleo de compuestos polioxi que tienen una masa molar media en el rango de 400 a 9000 g/mol. Las cantidades preferidas en donde se utilizan estos compuestos polioxi se encuentra en el rango de 0,01 a 0,5% en peso, particularmente, de preferencia, entre 0,1 y 0,3% en peso.

En una realización particular del invento la composición de moldeo puede comprender, adicionalmente, un compuesto hidrocarburo alifático insaturado elegido de aquellos que tienen la fórmula química general:



en donde R^1 y R^4 son cada uno, independientemente entre sí, -H, -CH₃, -OCH₃ o -CH₂OH y R^2 y R^3 son cada uno, independientemente entre sí, -H, -CH₃, -C₂H₅ o -C₃H₇, polioctenámico y polidecenámico.

5 La cantidad en la que puede estar presente en la composición de moldeo del invento el compuesto hidrocarburo alifático insaturado adicional es variable y se encuentra en el rango de 0,1 a 5% en peso, basado en el peso total de la composición de moldeo.

En calidad de compuestos hidrocarburos alifáticos insaturados se da preferencia, de conformidad con el invento, a poliisopreno, polioctenámico o polidecenámico.

10 Las poliolefinas termoplásticas que son particularmente apropiadas de conformidad con el invento son poliolefinas tales como PE, PP y PB-1 comprendiendo los homopolímeros y los copolímeros de estas con monómeros olefínicos adicionales que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, que pueden procesarse fácilmente mediante la tecnología de extrusión para producir conductos. Estas poliolefinas pueden prepararse mediante la polimerización de los monómeros en presencia de catalizadores apropiados tales como catalizadores Ziegler, catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores Phillips comprendiendo cromo o catalizadores de sitio único tales como metallocenos o similares.

20 La polimerización se lleva a cabo a temperaturas en el rango de 0 a 200°C, de preferencia entre 25 y 150°C y mas preferido entre 40 y 130°C y bajo una presión de 0,05 a 10 MPa y de preferencia entre 0,3 y 4 MPa. La polimerización puede llevarse a cabo discontinua o de preferencia continúa en un proceso de una sola etapa o múltiple. Así pues es posible utilizar polimerización en solución o polimerización en suspensión o polimerización en fase gaseosa agitada o polimerización de lecho fluidificado en fase gaseosa. El experto es familiar con esta tecnología y con procesos de esta clase ya que pertenecen al conocimiento general.

25 Composiciones de moldeo útiles de conformidad con el invento pueden comprender PE que puede ser lineal o no lineal y pueden tener diferentes densidades tales como PE de alta densidad (HDPE) o PE de densidad media (MDPE) o PE de baja densidad (LDPE) o PE de baja densidad lineal (LLDPE). En una realización preferida la composición de moldeo comprende un PE que tiene una densidad a una temperatura de 23°C en el rango de 0,93 a 0,965 g/cm³ y un índice de fusión $MI_{190/5}$ en el rango de 0,1 a 2 g/10 min.

30 Composiciones de moldeo que comprenden PP pueden ser, por ejemplo, homopolímeros isotácticos o sindiotácticos de alto peso molecular, copolímeros al azar o copolímeros de bloque con un índice de fusión $MI_{230/5}$ en el rango de 0,1 a 2/10 min.

35 Composiciones de moldeo que comprenden PB-1 pueden ser, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros con un índice de fusión $MI_{190/2,16}$ en el rango de 0,1 a 1 g/10 min y una densidad a una temperatura de 23°C en el rango de 0,92 a 0,95 g/cm³.

40 La composición de moldeo puede comprender además aditivos adicionales en adición a la poliolefina termoplástica. Estos aditivos son, de preferencia, estabilizadores de calor y estabilizadores de procesado, antioxidantes, absorbedores de UV, estabilizadores de la luz, desactivadores de metal, compuestos destructores de peróxido, peróxidos orgánicos, coestabilizadores básicos en cantidades de 0 a 10% en peso, de preferencia entre 0 y 5% en peso, y también negro de humo, rellenos, pigmentos o combinaciones de estos en cantidades totales entre 0 y 30% en peso, basado en el peso total de la mezcla.

45 Como estabilizadores de calor la composición de moldeo puede comprender antioxidantes fenólicos, en particular pentaeritrito (3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propionato que es obtenible bajo la marca IRGANOX de Ciba Specialities, Alemania.

50 Es mas especialmente sorprendente que la composición de moldeo en términos del presente invento puede procesarse para proporcionar conductos con una estabilidad a largo plazo extraordinariamente mejorada, si estos conductos se exponen a, y en contacto continuo con, agua clorada. Otro hallazgo altamente sorprendente fue la alta resistencia a la rotura de estos conductos en combinación con sus características organolépticas mejoradas.

55 Se añaden los ejemplos operativos siguientes para ilustrar mejor las ventajas del invento y especialmente aquellas de los conductos preparados con este. Sin embargo los ejemplos operativos no deben entenderse como cualquier limitación del alcance del invento.

60 Ejemplo 1

65 Se mezcló un polvo de PE de densidad media y alto peso molecular con una densidad de 0,946 g/cm³ y un índice de flujo en fusión $MI_{190/5}$ de 0,3 g/10 min con 0,1% de polietilenglicol con una masa molar de 9000 g/mol, 1% de Vestenamer 8012 y 0,35% de IRGANOX 1330 y se pelletizó a una temperatura de fusión de 220°C sobre un ZSK 53 de Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co KG. Se procesaron las pellas a una temperatura de fusión de 220°C sobre una unidad de extrusión de conductos de Battenfeld para producir conductos con un diámetro de 16 x 2 mm, y

estos se reticularon a continuación por medio de haces de electrones. La dosis de radiación aplicada fue de 120 kGy. El grado de reticulación se determinó de conformidad con DIN EN 16892 y fue del 66%.

5 Se llevó a cabo un ensayo de fluencia de conformidad con ASTM F2023 sobre los conductos reticulados a 115°C en presencia de 4 ppm de cloro a una carga de 1,58 MPa. En la Tabla 1 se muestra el tiempo hasta el fallo obtenido.

Ejemplo 2

10 Se mezcló el polvo de MDPE de alto peso molecular, con una densidad de 0,946 g/cm³ y un índice de flujo en fusión MI_{190/5} de 0,3 g/10 min del ejemplo 1, con 0,1% de polietilenglicol con una masa molar de 400 g/mol y 0,35% de IRGANOX 1330 y se pelletizó, extruyéndose para producir conductos con un diámetro de 16 x 2 mm y se reticuló a 120 kGy por medio de haces de electrones. El grado de reticulación se determinó de conformidad con DIN EN 16892 y fue del 64%.

15 Se llevó a cabo un ensayo de fluencia sobre los conductos reticulados a 115°C n presencia de 4 ppm de cloro a una carga de 1,58 MPa. La prueba se llevó a cabo de conformidad con ASTM F2023. En la Tabla 1 se muestra el tiempo hasta el fallo obtenido.

Ejemplo 3

20 Se mezcló el polvo de MDPE de alto peso molecular, con una densidad de 0,946 g/cm³ y un índice de flujo en fusión MI_{190/5} de 0,3 g/10 min del ejemplo 1, con 0,2% de polietilenglicol con una masa molar de 400 g/mol y 0,35% de IRGANOX 1330 y se pelletizó, extruyéndose para producir conductos con un diámetro de 16 x 2 mm y se reticuló a 120 kGy por medio de haces de electrones. El grado de reticulación se determinó de conformidad con DIN EN 16892 y fue del 66%.

25 Se llevó a cabo un ensayo de fluencia sobre los conductos reticulados a 115°C n presencia de 4 ppm de cloro a una carga de 1,58 MPa. La prueba se llevó a cabo de conformidad con ASTM F2023. En la Tabla 1 se muestra el tiempo hasta el fallo obtenido.

30

Ejemplo 4

35 Se mezcló el polvo de MDPE de alto peso molecular, con una densidad de 0,946 g/cm³ y un índice de flujo en fusión MI_{190/5} de 0,3 g/10 min del ejemplo 1, con 0,1% de polietilenglicol con una masa molar de 400 g/mol, 1% de Vestenamer 8012 y 0,35% de IRGANOX 1330 y se pelletizó, extruyéndose para producir conductos con un diámetro de 16 x 2 mm y se reticuló a 120 kGy por medio de haces de electrones. El grado de reticulación se determinó de conformidad con DIN EN 16892 y fue del 65%.

40 Se llevó a cabo un ensayo de fluencia sobre los conductos reticulados a 115°C n presencia de 4 ppm de cloro a una carga de 1,58 MPa. La prueba se llevó a cabo de conformidad con ASTM F2023. En la Tabla 1 se muestra el tiempo hasta el fallo obtenido.

Ejemplo comparativo

45 Para comparación se extruyó un material PEXc comercial Lupolen 4261A Q416 de Basell para producir conductos con las dimensiones 16 x 2 mm y reticulado por radiación a 120 kGy. El grado de reticulación resultó ser del 63%.

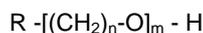
50 Se llevó a cabo un ensayo de fluencia sobre los conductos reticulados a 115°C n presencia de 4 ppm de cloro a una carga de 1,58 MPa. La prueba se llevó a cabo de conformidad con ASTM F2023.

Tabla 1

Ejemplo N°	Tiempo hasta rotura en la prueba de presión, en h.
Ejemplo 1	1186
Ejemplo 2	960
Ejemplo 3	1459
Ejemplo 4	1453
Comparación	524

REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de un compuesto polioxi orgánico en una composición de moldeo poliolefínica para mejorar la resistencia a la degradación termooxidativa de conductos, en donde la composición de moldeo comprende una poliolefina termoplástica y, en adición, una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso basado en el peso total de la composición de moldeo, del compuesto polioxi orgánico que tiene la fórmula química general:



- 10 en donde n es un número entero en el rango de 1 a 10,
m es un número entero en el rango de 3 a 500 y
R es un átomo de hidrógeno o un grupo OH o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y puede comportar sustituyentes adicionales elegidos del grupo constituido por -OH, -COOH, -COOR, -OCH₃ u -OC₂H₅.

- 15 2. El uso de conformidad con la reivindicación 1, en donde los conductos están en contacto de largo plazo con líquidos que comprenden desinfectantes que tienen un efecto oxidante.

- 20 3. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el compuesto polioxi orgánico es polietilenglicol, metoxipolietilenglicol o polipropilenglicol.

4. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los compuestos polioxi tienen una masa molar media en el rango de 400 a 9000 g/mol.

- 25 5. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde los compuestos polioxi se utilizan en una cantidad en el rango de 0,01 a 0,5% en peso, de preferencia entre 0,1 y 0,3% en peso.

6. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el compuesto hidrocarburo alifático se elige entre los que tienen la fórmula química general:



en donde R¹ y R⁴ son cada uno, independientemente entre sí, -H, -CH₃, -OCH₃ o -CH₂OH y R² y R³ son cada uno, independientemente entre sí, -H, -CH₃, -C₂H₅ o -C₃H₇, polioctenámico y polidecenámico.

- 35 7. El uso de conformidad con la reivindicación 6, en donde el compuesto hidrocarburo alifático insaturado se utiliza en una cantidad en el rango de 0,1 a 5% en peso, basado en el peso total de la composición de moldeo.

- 40 8. El uso de conformidad con la reivindicación 6 o 7, en donde se utiliza poliisopreno como compuesto hidrocarburo alifático insaturado.

9. El uso de conformidad con la reivindicación 6 o 7, en donde el polioctenámico o polidecenámico se utiliza como compuesto hidrocarburo alifático insaturado.

- 45 10. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde polietileno o polipropileno o copolímeros de estos con otros monómeros olefinicamente insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono se utilizan como poliolefina termoplástica.