

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 493**

51 Int. Cl.:

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/1545 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

F16L 9/127 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09799268 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2367877**

54 Título: **Composición de poliolefina para tuberías de agua con buena resistencia a dióxido de cloro y baja migración**

30 Prioridad:

22.12.2008 EP 08022277

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

06.08.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ANKER, MARTIN;
HAGSTRAND, PER-OLA;
JAMTVEDT, SVEIN y
PIEL, TANJA**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 483 493 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 poliolefina para tuberías de agua con buena resistencia a dióxido de cloro y baja migración

5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina con buena resistencia a la degradación causada por agua que contiene dióxido de cloro y que al mismo tiempo muestra baja migración de los aditivos usados y sus productos de descomposición, especialmente fenoles, fuera de la composición. La presente invención también se dirige a una tubería hecha de tal composición de poliolefina. La presente invención se refiere además al uso de la composición de poliolefina para la producción de una tubería y al uso de una combinación de tipos particulares de
10 antioxidantes para aumentar la resistencia de una composición de poliolefina contra la degradación causada por el contacto con agua que contiene dióxido de cloro y para mantener al mismo tiempo una baja migración de los aditivos usados y sus productos de descomposición, especialmente fenoles, fuera de la composición de poliolefina.

15 El reciente progreso en la fabricación y procesamiento de polímeros ha llevado a la aplicación de plásticos en virtualmente cada aspecto de la vida diaria moderna. Sin embargo, los compuestos poliméricos son propensos a envejecer bajo los efectos de oxidantes, la luz y el calor. Esto produce una pérdida de duración tal como pérdida de resistencia, rigidez y flexibilidad, decoloración y rayado así como pérdida de brillo.

20 Es bien sabido en la técnica que los antioxidantes y los estabilizantes de la luz pueden prevenir o al menos reducir estos efectos. Se añaden varios tipos de aditivos a los polímeros para protegerlos durante el procesamiento y para alcanzar las propiedades de uso final deseadas. Los aditivos generalmente se dividen en estabilizantes y modificadores. Los estabilizantes, como los antioxidantes, tradicional y actualmente usados comprenden fenólicos estéricamente impedidos, aminas aromáticas, estabilizantes de amina impedida, órgano-fosfitos/fosfonitos y tioéteres. Sin embargo, las combinaciones apropiadas de estabilizantes se tienen que seleccionar cuidadosamente,
25 dependiendo de las propiedades finales deseadas, que el artículo polímero debe tener y dependiendo del campo de aplicación.

30 El documento JP 62-158 737 divulga una composición de poliolefina con excelente estabilidad de proceso térmico y resistencia a colorantes que comprende un compuesto de 6-hidroxi cumarona y un compuesto fenólico o un compuesto fosfonito.

El documento EP 1 024 165 divulga una composición estabilizante para materiales poliméricos orgánicos que contiene compuestos de 6-hidroxicromano y un antioxidante fenólico.

35 El documento WO 97/49758 divulga composiciones estabilizantes que comprenden al menos un fenol estéricamente impedido, al menos un antioxidante que contiene fósforo y al menos un compuesto de tocoferol.

40 El documento WO 2008/103128 divulga un proceso para retardar la difusión de un elemento o un compuesto a través de un fluoroplástico que comprende la adición de un aditivo reactivo que reacciona con el elemento o compuesto. Dicho elemento o compuesto es, por ejemplo, cloro o un compuesto de cloro tal como dióxido de cloro o ácido hipocloroso. El aditivo reactivo es un fenol impedido, una amina, vitamina E, lignina o un compuesto fenólico.

45 Además de otras muchas aplicaciones, las poliolefinas se usan para la preparación de tuberías para sistemas de distribución de agua potable. Se sabe que se usa cloro en diferentes formas moleculares como desinfectante en el tratamiento de agua para prevenir la propagación de enfermedades infecciosas. También se sabe que la mayoría de los materiales, incluyendo muchos polímeros tal como poliolefinas, envejecen en agua clorada. Los resultados de pruebas de presión en laboratorios y la experiencia de campo han mostrado que la alta concentración de cloro en el agua puede producir fractura frágil temprana en tuberías de poliolefina.

50 El documento EP 124 664 divulga composiciones de resina de poli-1-buteno adecuadas para tuberías que comprenden al menos un antioxidante de fenol impedido particular para alcanzar la resistencia contra agua clorada. Dichas composiciones preferiblemente comprenden al menos un antioxidante más seleccionado del grupo tocoferol, 2,6-di-tert-butil-p-cresol y tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito.

55 Un desinfectante adicional usado en agua es dióxido de cloro, ClO₂. Por tanto, el agua que contiene dióxido de cloro está en contacto permanente con el material de la tubería. Debido al contacto permanente con la superficie interna de la tubería, se produce el deterioro de la composición de poliolefina.

60 Se ha encontrado que los antioxidantes usados en composiciones de poliolefina para tuberías que se sabe proporcionan una buena resistencia al agua clorada no proporcionan necesariamente una resistencia satisfactoria contra el agua que contiene dióxido de cloro. Por tanto, todavía hay una necesidad para un antioxidante más eficaz que proporcione una mejor protección contra agua que contiene ClO₂ a una composición de poliolefina, y por tanto permita una duración más larga de, por ejemplo, una tubería, hecha de una composición de poliolefina que contenga tal antioxidante.
65

Un asunto importante adicional con respecto a la presencia de antioxidantes en composiciones de poliolefina es el fin de reducir la migración de antioxidantes o productos recibidos de los mismos en medios transportados, por ejemplo, en una tubería hecha de tal composición de poliolefina. Esto es particularmente importante en el caso de una tubería que transporta agua potable. Debido al contacto permanente con la superficie interior de la tubería, los compuestos pueden migrar desde el material de la tubería al agua. Las cantidades admisibles de compuestos en el agua potable se fijan por exigencias legales y se deben esperar exigencias incluso más estrictas en Europa u otros países.

El documento 2 014 704 divulga una composición de poliolefina de baja migración que comprende un estabilizante de tipo vitamina E y un estabilizante fenólico.

El comportamiento de migración de los estabilizantes y modificadores añadidos a materiales basados en poliolefina depende de un número de diferentes propiedades tales como la velocidad de difusión de las moléculas en la matriz polimérica, la estabilidad química de los aditivos, etc. Se aplican consideraciones similares para los productos de descomposición de dichos estabilizantes y modificadores. Además, se debe considerar que no se debe obtener una mejora en el comportamiento de migración a costa de la estabilización de la matriz polimérica. Por tanto, proporcionar una composición aditiva de baja tendencia de migración no es sencillo sino que más bien necesita una selección cuidadosa de los compuestos apropiados.

El documento GB 2 305 180 divulga composiciones de poliolefina que están en contacto permanente con medios extractores, por ejemplo, agua, estas composiciones comprenden además fosfitos/fosfonitos orgánicos, compuestos fenólicos o aminas estéricamente impedidas como componentes estabilizantes.

Sin embargo, considerando que se esperan exigencias legales más estrictas en el futuro próximo, se aprecia mucho proporcionar tuberías de alta estabilidad térmica y química y que liberan solo cantidades muy pequeñas de aditivos y/o productos de descomposición en el agua.

En términos generales, se prefiere usar concentraciones de antioxidantes tan bajas como sea posible para disminuir la cantidad de antioxidante que posiblemente se pudiera extraer por el agua transportada en la tubería. Además en este contexto, es deseable que el antioxidante usado tenga una baja tendencia a la extracción por el agua transportada en la tubería.

Estos asuntos se abordan en el documento EP 1 911 799 en donde se proporcionan clases de antioxidantes para composiciones de poliolefina para tuberías que mejoran la resistencia contra el agua que contiene dióxido de cloro. Sin embargo, la resistencia descrita todavía es menor que la resistencia contra el agua clorada.

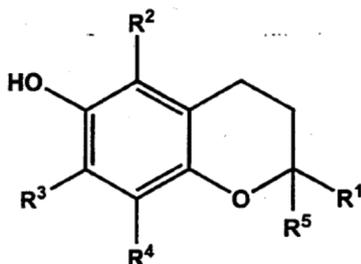
Por tanto, todavía hay una necesidad para composiciones de poliolefina mejoradas adecuadas para aplicaciones de tuberías de agua, particularmente para composiciones de poliolefinas que tienen una duración aumentada en contacto con agua que contiene dióxido de cloro, composiciones de poliolefina que al mismo tiempo muestran baja migración de los aditivos usados y sus productos de descomposición, especialmente fenoles, fuera de la composición.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de poliolefina para tuberías que tiene una duración aumentada en contacto permanente con agua que contiene dióxido de cloro y que muestra baja migración de los aditivos usados y sus productos de descomposición, especialmente descomposición y/o subproductos fenólicos, fuera de la composición.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objeto de la invención se puede alcanzar, si la composición de poliolefina comprende una combinación específica de dos tipos de antioxidantes, en donde al menos uno de dichos antioxidantes está presente en una cierta cantidad.

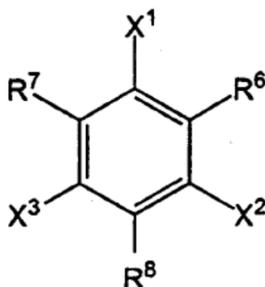
Por tanto, la presente invención se refiere al uso de una tubería que comprende una composición de poliolefina que comprende

- a) una resina base de poliolefina (A) que consiste en un homo- o copolímero de polietileno,
- b) un antioxidante (B) según la fórmula (I):



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son independientemente H, o radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos que pueden comprender heteroátomos,

5 c) un antioxidante (C) según la fórmula (II):



en donde

- R^6 , R^7 y R^8 son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos que pueden comprender grupos OH,
- X^1 , X^2 y X^3 son independientemente H u OH, siempre que al menos uno de X^1 , X^2 y X^3 sea OH,
- la molécula entera no comprende un grupo éster, y
- la concentración de antioxidante (C) en la composición de poliolefina es al menos 1200 ppm, basado en la composición total,

15 para el transporte de agua que contiene dióxido de cloro.

Se ha encontrado que las composiciones según la invención muestran buena resistencia a la degradación causada por agua que contiene dióxido de cloro y al mismo tiempo muestran baja migración de los aditivos usados y sus productos de descomposición, especialmente descomposición y/o subproductos fenólicos, fuera de la composición.

Los heteroátomos que pueden estar presentes en los radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y/o R^5 del antioxidante (B) según la fórmula (I) pueden ser oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o similares. Sin embargo, se prefiere que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 o R^5 , más preferido, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 no comprendan heteroátomos, es decir, son radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos solo, o, como se ha mencionado, H.

Además, preferiblemente R^2 , R^3 , R^4 o R^5 , más preferiblemente, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , son H, o radicales hidrocarbilo alifáticos saturados que comprenden de 1 a 5 átomos de carbono, y aún más preferiblemente, R^2 , R^3 , R^4 o R^5 , más preferiblemente, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , son H, o grupos metilo.

Además, preferiblemente R^5 es un grupo metilo, independientemente de la naturaleza de los otros residuos R^2 a R^4 .

En una forma de realización especialmente preferida, R^4 y R^5 son grupos metilo, y R^2 y R^3 son H, o grupos metilo.

Lo más preferiblemente, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son todos grupos metilo.

Aún más, preferiblemente R^1 es un radical hidrocarbilo alifático o aromático sin sustituir o sustituido que contiene de 5 a 50 átomos de carbono, más preferiblemente R^1 es un radical hidrocarbilo alifático sin sustituir o sustituido que contiene de 5 a 50, más preferiblemente de 10 a 30, átomos de carbono, y lo más preferiblemente R^1 es un grupo 4,8,12-trimetil-tridecilo.

Aún más preferido, el antioxidante (B) es 2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol (vitamina E).

45 En el antioxidante (C) según la fórmula (II) los residuos R^6 , R^7 y R^8 son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos que pueden comprender grupos OH. Esto significa que aparte de

grupos OH no están presentes heteroátomos adicionales en R⁶, R⁷ y R⁸, de modo que el estabilizante fenólico (C), por ejemplo, está libre de grupos éster, grupos amida y grupos que contienen fósforo.

5 Preferiblemente, R⁶, R⁷ y R⁸ que son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos, más preferiblemente radicales hidrocarbilo alifáticos que pueden comprender grupos OH, tienen desde 2 hasta 200 átomos de carbono.

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

Además, se prefiere que R⁶ y/o R⁷, más preferiblemente, R⁶ y R⁷, sean grupos hidrocarbilo alifáticos con al menos 3 átomos de carbono que tienen una ramificación en el segundo átomo de carbono, y lo más preferiblemente R⁶ y/o R⁷, más preferiblemente, R⁶ y R⁷, son grupos tert-butilo.

15 Preferiblemente R⁸ tiene desde 20 hasta 100 átomos de carbono, más preferiblemente tiene desde 30 hasta 70 átomos de carbono.

Además, se prefiere que R⁸ incluya uno o más residuos fenilo.

20 Aún más, se prefiere que R⁸ incluya uno o más residuos hidroxifenilo.

En la forma de realización más preferida, R⁸ es un residuo 2,4,6-trimetil-3,5-di-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) benceno.

25 Preferiblemente, en el antioxidante (C) de fórmula (II) X¹ es OH, y lo más preferiblemente, X¹ es OH y X² y X³ son H.

Es particularmente preferido que el antioxidante (C) sea 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) benceno (Irganox 1330).

30 La concentración del antioxidante (B) en la composición de poliolefina es preferiblemente al menos 50 ppm, más preferiblemente al menos 100 ppm, aún más preferiblemente al menos 150 ppm, basado en la composición total.

35 La concentración del antioxidante (B) en la composición de poliolefina es preferiblemente 5000 ppm o menos, más preferiblemente 2000 ppm o menos, aún más preferiblemente 1000 ppm o menos, aún más preferiblemente 500 ppm o menos y lo más preferiblemente 300 ppm o menos, basado en la composición total.

Preferiblemente, la concentración del antioxidante (C) en la composición de poliolefina es al menos 1600 ppm, más preferiblemente al menos 2500 ppm, aún más preferiblemente al menos 3400 ppm, basado en la composición total.

40 La concentración del antioxidante (C) en la composición de poliolefina es preferiblemente 10000 ppm o menos, más preferiblemente 8000 ppm o menos, aún más preferiblemente 5000 ppm o menos, basado en la composición total.

45 Además, desde la composición de poliolefina de la invención una cantidad de a lo sumo 20 microgramos de descomposición y/o subproductos fenólicos por litro de agua (microg/l) migra al agua, más preferiblemente de a lo sumo 10 microg/l, y lo más preferiblemente de a lo sumo 5 microg/l, medido según el método de análisis de migración al agua como se describe en la sección de ejemplos.

50 El término "descomposición y/o subproductos fenólicos" indica esos compuestos fenólicos presentes en la composición, que bien se formaron por descomposición de compuestos fenólicos que se han incorporado originalmente en la composición o que son subproductos fenólicos presentes en los compuestos fenólicos, como impurezas, por ejemplo, compuestos fenólicos con diferente estructura a esos intencionalmente añadidos. Como habitualmente, y preferiblemente, los únicos compuestos fenólicos incorporados en la composición son estabilizantes, habitualmente, y preferiblemente, los únicos productos de descomposición fenólicos presentes en la composición se originan de los estabilizantes añadidos.

55 El término "resina base" indica la totalidad de componentes poliméricos en la composición de poliolefina según la invención, que habitualmente constituyen hasta el 90% en peso de la composición total.

60 Según la invención, la resina base (A) consiste en un homo- o copolímero de polietileno.

En una forma de realización de la invención la resina base comprende dos o más fracciones de polietileno con diferente peso molecular medio en peso. Tales resinas habitualmente se denominan resinas multimodales.

65 Las composiciones de poliolefina, en particular de polietileno, que comprenden resinas multimodales con frecuencia se usan, por ejemplo, para la producción de tuberías debido a sus propiedades físicas y químicas favorables como, por ejemplo, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y estabilidad a largo plazo. Tales composiciones se

describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 739 937 y WO 02/102891. El término peso molecular usado en el presente documento generalmente indica el peso molecular medio en peso M_w .

5 Como se ha mencionado, habitualmente una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de poliolefina, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización produciendo diferentes pesos moleculares medios en peso, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones poliméricas diferentes de las que consta la composición. Por tanto, por ejemplo, una composición que consiste en dos fracciones solo se llama "bimodal".

10 La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción de peso del polímero como función de su peso molecular, de tal polietileno multimodal mostrará dos o más máximos o al menos estará claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

15 Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso multifásico secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y peso molecular medio en peso. Cuando se registra la curva de distribución del peso molecular de tal polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto polimérico resultante total, dando habitualmente una curva con dos o más máximos distintos.

20 En la forma de realización preferida en donde la resina base consiste en dos fracciones de polietileno, la fracción que tiene un menor peso molecular medio en peso se designa fracción (A), la otra se designa fracción (B).

25 La fracción (A) preferiblemente es un homopolímero de etileno.

La fracción (B) de la composición de polietileno preferiblemente es un copolímero de etileno, y preferiblemente comprende al menos el 0,1% molar de al menos un comonomero de alfa-olefina. La cantidad de comonomero es preferiblemente a lo sumo del 14% molar.

30 La resina base de la composición de polietileno preferiblemente comprende al menos el 0,1% molar, más preferiblemente al menos el 0,3% molar y aún más preferiblemente al menos el 0,7% molar de la menos un comonomero de alfa-olefina. La cantidad de comonomero es preferiblemente a lo sumo del 7,0% molar, más preferiblemente a lo sumo del 6,0% molar, y aún más preferiblemente a lo sumo del 5,0% molar.

35 Como comonomero de alfa-olefina, preferiblemente se usa una alfa-olefina que tiene de 4 a 8 átomos de carbono. Aún más preferiblemente se usa una alfa olefina seleccionada de 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

40 La resina base de poliolefina preferiblemente tiene un MFR_5 (190°C, 5 kg) desde 0,1 hasta 2,0 g/10 min, más preferiblemente desde 0,2 a 1,5 g/10 min, y lo más preferiblemente desde 0,5 hasta 1,0 g/10 min.

La densidad de la resina base preferiblemente es desde 930 a 960 kg/m^3 , más preferiblemente es desde 935 a 958 kg/m^3 , y lo más preferiblemente es desde 936 a 955 kg/m^3 .

45 Además de la resina base y los antioxidantes, pueden estar presentes aditivos habituales para la utilización con poliolefinas, tales como pigmentos (por ejemplo negro de carbón), estabilizantes, antiácidos y/o anti-UV, agentes antiestáticos y agentes de utilización (tal como agentes auxiliares de procesamiento) en la composición de poliolefina.

50 La cantidad de tales aditivos habitualmente es del 10% en peso o por debajo.

Los catalizadores de polimerización para la producción de la resina base incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tales como Ziegler-Natta (ZN), metalocenos, no metalocenos, catalizadores de Cr, etc. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo, con soportes convencionales incluyendo sílice, soportes que contienen Al y soportes basado en dicloruro de magnesio. Preferiblemente el catalizador es un catalizador ZN, más preferiblemente el catalizador es un catalizador ZN no soportado en sílice, y lo más preferiblemente es un catalizador ZN basado en $MgCl_2$.

60 El catalizador Ziegler-Natta además preferiblemente comprende un compuesto metálico del grupo 4 (numeración de grupos según el nuevo sistema de la IUPAC), preferiblemente titanio, dicloruro de magnesio, y aluminio.

El catalizador puede estar comercialmente disponible o producirse según o análogamente a la bibliografía. Para la preparación del catalizador preferible utilizable en la invención, se hace referencia a los documentos WO 2004/055068 y WO 2004/055069 de Borealis y EP 0 810 235, en particular respecto a las formas de realización generales y todas las preferidas de los catalizadores descritos en los mismos así como a los métodos para la producción de los catalizadores. Se describen catalizadores Ziegler-Natta particularmente preferidos en el documento EP 0 810 235.

La composición preferiblemente se produce en un proceso que comprende un paso de mezcla, en donde la resina base -que típicamente se obtiene como un polvo de resina base del reactor- junto con los antioxidantes y opcionalmente otros aditivos se extruye en un extrusor para dar la composición según la presente invención.

5 Por supuesto, cuando se usa una composición inventiva, se pueden añadir compuestos adicionales seleccionados de aditivos convencionales, rellenos, minerales y lubricantes para mejorar la procesabilidad y las características de superficie de la misma.

10 La composición de la presente invención se usa en tuberías - tuberías negras así como naturales (es decir, no coloreadas) o coloreadas. Preferiblemente, tal tubería se usa en un sistema de suministro de agua potable. Además se prefiere que la tubería sea una tubería de agua fría, es decir, que se diseñe para el transporte de agua fría.

15 Por tanto, la presente invención también divulga una tubería que comprende las composiciones de poliolefina inventivas mencionadas anteriormente incluyendo todas las formas de realización preferidas. Tales tuberías muestran una resistencia mejorada contra agua que contiene dióxido de cloro y también muestran una baja migración de aditivos y productos de descomposición de los mismos en agua que está en contacto con dicha tubería.

20 Las tuberías preferiblemente se producen por extrusión de la composición de poliolefina.

Por tanto, la presente invención también divulga el uso de una composición de poliolefina según la invención, incluyendo todas las formas de realización preferidas para la producción de una tubería.

25 La presente invención se dirige al uso de dichas tuberías para el transporte de agua que contiene dióxido de cloro.

Por último, la presente invención se dirige además al uso de una combinación de antioxidantes (B) y (C) como se han definido anteriormente, incluyendo todas las formas de realización preferidas, para aumentar la resistencia de una composición de poliolefina que comprende una resina base de poliolefina (A) que consiste en un homo- o copolímero de polietileno, contra la degradación causada por contacto con agua que contiene dióxido de cloro. Tales composiciones de poliolefina muestran al mismo tiempo una baja migración de los aditivos usados y sus productos de descomposición, especialmente fenoles, fuera de la composición.

35 Ejemplos

1. Definiciones y métodos de medida

a) Densidad

40 La densidad se mide según ISO 1183. La preparación de la muestra se hace según ISO 1872/2B.

b) Índice de fluidez/Cociente de índices de fluidez

45 El índice de fluidez (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por tanto la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C para polietileno y se puede determinar a diferentes cargas tal como 2,16 kg (MFR₂), 5,00 kg (MFR₅) o 21,6 kg (MFR₂₁).

50 La cantidad FRR (cociente de índices de fluidez) es una indicación de la distribución de peso molecular e indica el cociente de índices de fluidez a diferentes cargas. Por tanto FRR_{21/5} indica el valor de MFR₂₁/MFR₅.

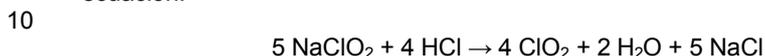
c) Medida de la duración de las tuberías en contacto con ClO₂

55 Aún no existe estándar para evaluar la resistencia de las tuberías que comprenden una composición de polietileno a agua que contiene ClO₂. Sin embargo, hay un estándar para medir la resistencia a agua clorada: ASTM F2263-03, "Standard test method for evaluating the oxidative resistance of Polyethylene (PE) pipe to chlorinated water". La duración de las tuberías se prueba según esto con equipo según ASTM F2263-03. Sin embargo, se aplica ClO₂ en lugar de cloro (Cl₂, NaOCl).

60 Se usa un bucle de circulación para agua que contiene ClO₂. La concentración de ClO₂ en el agua es 1,0 ± 0,1 ppm. El pH del agua es 6,8 ± 0,2. La temperatura del agua es 90 ± 1°C. La tensión circunferencial aplicada a la tubería es aproximadamente 1,7 MPa. El potencial de oxidación reducción (ORP) es 740 mV y se mide frecuentemente. El volumen de flujo es 23 l/h a una velocidad de flujo de aproximadamente 0,13 m/s y una presión de fluido de 6,5 baros. La longitud de la tubería libre es 250 mm, el diámetro externo de la tubería es 12 mm y el espesor de la pared es 2 mm. En las pruebas dos tuberías de cada material se prueban en serie. Cada tubería se prueba hasta que falla. Se calcula la media de los dos valores de duración.

El bucle de circulación usado para probar ClO₂ está hecho de materiales inertes (por ejemplo titanio, PVDF (difluoruro de polivinilideno), PTFE (politetrafluoroetileno) para evitar contaminación con el líquido de prueba. Los accesorios son de PVDF. El líquido de prueba se purifica continuamente en tres pasos para evitar cualquier contaminación: 1. filtro de carbón activo, 2. filtro de partículas, 3. ósmosis inversa. El medio interno es la solución anteriormente mencionada de ClO₂ en agua, el medio externo es aire.

El ClO₂ se genera directamente en el sitio usando un generador de ClO₂ comercial de Prominent según la siguiente ecuación:



El mecanismo para alimentar las soluciones madre (NaClO₂ y HCl) al proceso se sigue para mantener una proporción consistente de productos químicos.

Todas las pruebas se llevaron a cabo en Bodycote Polymer AB, Nyköping, Suecia.

d) Contenido de antioxidante

Preparación de la muestra: Se muelen pellas de polímero en un molino ultracentrífugo (Retsch ZM 100) con un tamiz con agujeros de 2 mm. Las pellas se enfrían con nitrógeno líquido. Se extraen 5 g del polímero molido en 50 ml de ciclohexano a una temperatura de 81°C durante 2 horas. Si es necesario, se añade entonces ciclohexano a exactamente 50 ml de nuevo. La solución se enfría a temperatura ambiente y después de ello el polímero se precipita con 50 ml de isopropanol. Se filtra una cantidad adecuada de la solución y se inyecta en un equipo de HPLC.

La medida de HPLC se puede realizar, por ejemplo, con una columna C-18 de fase inversa y metanol y agua como fase móvil, por ejemplo a una proporción de 85:15. Se puede usar un detector de UV, longitud de onda 280 nm. La cuantificación se hace usando curvas de calibración de una menara conveniente.

e) Medida de la migración de descomposición y/o subproductos fenólicos en agua

Se lixiviaron muestras de tuberías (32 x 3 mm) con agua sin clorar según EN-12873-1 a temperatura ambiente (23 ± 2°C). Se analizó el contenido de compuestos orgánicos en agua del tercer periodo de migración. Las muestras de agua se extrajeron con cloruro de metileno. Se añadieron estándares internos isotópicamente marcados al agua antes de dicha extracción. Después de la concentración de los extractos, se añadió estándar de inyección isotópicamente marcado, y los extractos se analizaron por cromatografía de gases con detector selectivo de masa según el texto preliminar del estándar CEN "The GC-MS identification of water leachable organic substances from materials in contact with water intended for human consumption". Este texto preliminar del estándar CEN ha sido preparado por CEN TC 164 WG3 AHG7 basado en el proyecto de investigación de conormativa EVK1-CT 2000-00052 y trabajo financiado por DG Enterprise and Industry (Grant Agreement S12.403892).

Como blanco del procedimiento, se extrajo agua ultrapura (Milli-Q) almacenada en material de vidrio lavado con ácido en los mismos periodos que las pruebas de lixiviación, con cloruro de metileno y todos los estándares se añadieron como se describe en el método de prueba.

La relación del área de superficie (S) de la pieza de prueba que se pretende que entre en contacto con el agua de prueba respecto al volumen (V) del agua de prueba se debe expresar por decímetro, es decir dm⁻¹ (que es dm²/dm³ o dm²/litro). La relación de superficie a volumen (S/V) debe estar en el intervalo de 5 dm⁻¹ a 40 dm⁻¹. En la presente invención la relación S/V fue 15,4 dm⁻¹.

Las concentraciones se calcularon después según

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

donde

[D] es la concentración de un compuesto D (en µg/litro);

AD es el área del pico del compuesto D;

AI es el área del pico del estándar interno;

[I] es la concentración del estándar interno (en µg/litro)

65

Los compuestos fenólicos se cuantificaron usando los mismos compuestos como calibradores, donde fue posible. Otros compuestos fenólicos encontrados en las muestras se cuantificaron usando compuestos estructuralmente similares.

5 **2. Muestras preparadas y resultados obtenidos**

10 Las composiciones (ejemplos 1 a 3) se homogenizaron por mezcla/fusión en una coamasadora Buss 100 MDK/E-11 L/D. Se alimentaron el polímero y los aditivos en la primera entrada del mezclador de la coamasadora Buss que es un extrusor de un solo husillo con un único extrusor de descarga posterior con unidad de pellas que corta pellas en estado fundido y refrigerado a través de agua. El perfil de temperatura del mezclador era 113/173/199/193/200°C desde la primera entrada a la salida, y la temperatura del extrusor de descarga 166°C. Las rpm del husillo mezclador fueron 201 rpm y el rendimiento total 200 kg/h. Se prepararon tuberías de 32 x 3 (diámetro externo x espesor de la pared) por extrusión en un extrusor Battenfeld 45-25B, que dio un rendimiento de 33 kg/h a una velocidad del husillo de 54 rpm. La temperatura de fusión del extrusor era 215°C. Se prepararon tuberías de 12 x 2 (diámetro externo x espesor de la pared) por extrusión en un extrusor Battenfeld 45-25B, que dio un rendimiento de 15 kg/h a una velocidad del husillo de 20 rpm. La temperatura de fusión del extrusor era 214°C. Se usaron tuberías de 12 x 2 en las pruebas de duración, tuberías de 32 x 3 en las pruebas de emigración.

20 Se usaron los siguientes compuestos en la preparación de las composiciones/tuberías:

2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol (Irganox E 201™, vitamina E, Cas no. 10191-41-0) comercialmente disponible de Ciba Speciality Chemicals.

25 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) benceno (Irganox 1330™, CAS no. 1709-70-2) comercialmente disponible de Ciba Speciality Chemicals.

Mezcla maestra de negro de carbón:

30 La mezcla maestra de negro de carbón (negro de carbón MB) contenía polietileno de alta densidad al 60,4% en peso, negro de carbón al 39,5% en peso e Irganox 1010 al 0,1% en peso.

Resina base:

35 La poliolefina (A) usada como resina base en todas las muestras era un polietileno de densidad media bimodal sin estabilizar con un contenido total de comonomero de buteno del 3,2% en peso por lo cual el comonomero estaba presente exclusivamente en la parte de alto peso molecular del polietileno, un MFR₅ de 0,85 g/10 min, y una densidad de 940 kg/m³.

40 La tabla 1 muestra las composiciones preparadas. Si no se indica de otra manera, los valores se dan en % en peso. Aún más, en la tabla 1 también se muestran los resultados de las pruebas de duración en agua que contiene ClO₂ y los resultados de las pruebas de migración, los últimos se dan como cantidad total de compuestos fenólicos en agua. El ejemplo 1 es un ejemplo comparativo, los ejemplos 2 y 3 son según la invención.

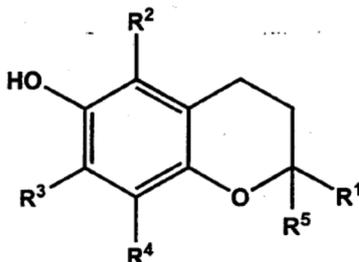
45 **Tabla 1**

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Polímero base	93,96	93,91	93,74
Estearato de calcio	0,15	0,15	0,15
Negro de carbón MB	5,75	5,75	5,75
Vitamina E/ppm	374	247	258
Irganox 1330/ppm	993	1635	3589
Antioxidantes, total/ppm	1367	1882	3847
Resistencia a ClO ₂ /h	1165	1693	2024
Cantidad total de compuestos fenólicos/ppb	3,6	3,9	4,2

REIVINDICACIONES

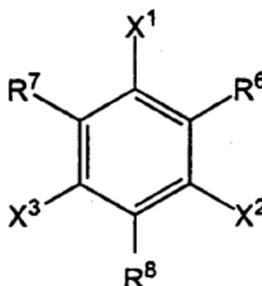
1. Uso de una tubería que comprende una composición de poliolefina que comprende

- 5 a) una resina base de poliolefina (A) que consiste en un homo- o copolímero de polietileno,
 b) un antioxidante (B) según la fórmula (I):



10 en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son independientemente H, o radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos que pueden comprender heteroátomos,

c) un antioxidante (C) según la fórmula (II):



15 en donde

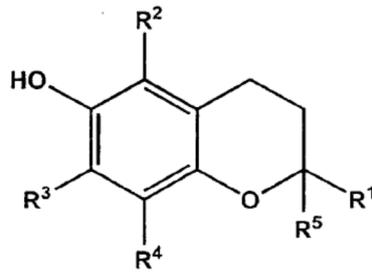
- R^6 , R^7 y R^8 son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos que pueden comprender grupos OH,
- X^1 , X^2 y X^3 son independientemente H u OH, siempre que al menos uno de X^1 , X^2 y X^3 sea OH,
- la molécula entera no comprende un grupo éster, y
- la concentración de antioxidante (C) en la composición de poliolefina es al menos 1200 ppm, basado en la composición total

para el transporte de agua que contiene dióxido de cloro.

- 25 2. Uso según la reivindicación 1, en donde la concentración de antioxidante (C) en la composición de poliolefina es al menos 3400 ppm, basado en la composición total.
- 30 3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el antioxidante (C) es 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) benceno.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el antioxidante (B) es 2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol.
- 35 5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde de la composición de poliolefina una cantidad de a lo sumo 20 microgramos de descomposición y/o subproductos fenólicos por litro de agua (microg/litro) migran en el agua, medida según el método de análisis de migración en el agua.
- 40 6. Uso de una combinación de antioxidantes (B) y (C) para aumentar la resistencia de una composición de poliolefina que comprende una resina base de poliolefina (A) que consiste en un homo- o copolímero de polietileno, contra la degradación causada por contacto con agua que contiene dióxido de cloro, en donde dichos antioxidantes tienen las siguientes fórmulas:

- antioxidante (B) según la fórmula (I):

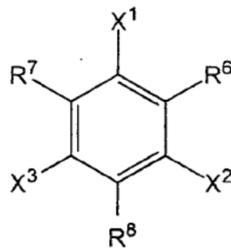
45



en donde R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son independientemente H, o radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos que pueden comprender heteroátomos,

5

- antioxidante (C) según la fórmula (II):



en donde

10

- R⁶, R⁷ y R⁸ son independientemente radicales hidrocarbilo alifáticos o aromáticos sin sustituir o sustituidos que pueden comprender grupos OH,
- X¹, X² y X³ son independientemente H u OH, siempre que al menos uno de X¹, X² y X³ sea OH,
- la molécula entera no comprende un grupo éster, y
- la concentración de antioxidante (C) en la composición de poliolefina es al menos 1200 ppm, basado en la composición total.

15