

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 869**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

F16L 9/127 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2011** **E 11010092 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015** **EP 2607417**

54 Título: **Composición de poliolefina con resistencia incrementada a la degradación causada por el dióxido de cloro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HJERTBERG, THOMAS;
COSTA, FRANCIS;
ODERKERK, JEROEN y
GEDDE, ULF**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 530 869 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 con resistencia incrementada a la degradación causada por el dióxido de cloro.

5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina con resistencia incrementada a la degradación causada por agua que contiene dióxido de cloro y a un artículo hecho de dicha composición de poliolefina. La presente invención se refiere, además, a la utilización de la composición de poliolefina para la producción de un artículo que tiene resistencia incrementada a la degradación causada por agua que contiene dióxido de cloro y a la utilización de una combinación de tipos particulares de antioxidantes para incrementar la resistencia de la composición de poliolefina contra la degradación causada por el contacto con agua que contiene dióxido de cloro.

10 Los recientes avances en la fabricación y el procesamiento de polímeros han conducido a la aplicación de plásticos en virtualmente cada aspecto de la vida diaria moderna. Además de muchas otras aplicaciones, las poliolefinas se utilizan para la preparación de tuberías, accesorios o recipientes de almacenamiento para sistemas de distribución de agua potable. En la siguiente divulgación, todas las características y efectos proporcionados a tuberías también son proporcionados a accesorios y recipientes de almacenamiento, incluso aunque no se mencione específicamente. Para garantizar que el agua potable destinada al consumo humano es de buena calidad, a menudo se utiliza desinfección. Desinfección significa la eliminación, desactivación o destrucción de microorganismos patógenos.

15 Sin embargo, los compuestos poliméricos son propensos al envejecimiento bajo los efectos de oxidantes, la luz y el calor. Esto da como resultado una pérdida de vida útil tal como pérdida de resistencia, rigidez y flexibilidad, decoloración y rayado así como pérdida de brillo.

20 Es bien conocido en la técnica que los antioxidantes y estabilizantes a la luz pueden prevenir o, como mínimo, reducir estos efectos. Varios tipos de aditivos son añadidos a polímeros para protegerlos durante el procesamiento y para conseguir las propiedades de utilización final deseadas. Los aditivos se agrupan en general en estabilizantes y modificadores. Los estabilizantes, como antioxidantes, utilizados tradicional y actualmente comprenden estabilizantes fenólicos con impedimento estérico, aminas aromáticas, estabilizantes de amina impedida, organofosfitos/fosfonitos y tioéteres. Sin embargo, las combinaciones apropiadas de estabilizantes deben ser seleccionadas cuidadosamente, dependiendo de las propiedades finales deseadas, que el artículo polimérico debe tener. Es conocido que el cloro se utiliza como desinfectante en el tratamiento del agua para prevenir la propagación de enfermedades infecciosas. Una de las desventajas del agua clorada es la presencia de productos de reacción que contienen cloro, de cloro con materia orgánica en el agua potable. Se ha descrito que algunos de dichos productos de reacción suponen riesgos para la salud.

25 También es conocido que la mayoría de los materiales, incluyendo muchos polímeros tales como poliolefinas, pueden resultar afectados por el agua clorada. Los resultados de pruebas de presión en laboratorios y la experiencia del sector han demostrado que una elevada concentración de cloro en el agua puede causar fractura frágil temprana en tuberías de poliolefina.

30 Un desinfectante alternativo eficaz para sistemas de agua potable es el dióxido de cloro, (ClO₂). El dióxido de cloro es un agente oxidante más potente que el cloro y no forma subproductos halogenados. No se hidroliza en el agua sino que permanece en solución como un gas disuelto. Las resinas de poliolefina han demostrado tener una menor vida útil en agua que contiene dióxido de cloro que en agua que contiene cloro. Por lo tanto, las resinas de poliolefina resistentes al cloro pueden no ser resistentes contra dióxido de cloro.

35 No obstante, también el agua que contiene dióxido de cloro está en contacto permanente con el material polimérico. Debido al contacto permanente con la superficie interna del material polimérico, se provoca el deterioro de la composición de poliolefina.

40 Se ha descubierto que los antioxidantes utilizados en composiciones de poliolefina para tuberías que se conoce que proporcionan una buena resistencia a agua clorada, no necesariamente proporcionan resistencia satisfactoria contra agua que contiene dióxido de cloro. Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad de un sistema antioxidante más eficiente, que proporcione una menor protección contra agua que contiene ClO₂. Esto permite una vida útil más larga de un artículo, por ejemplo una tubería, un accesorio o un recipiente de almacenamiento hecho de una composición de poliolefina que contiene dicho antioxidante.

45 Un problema importante adicional en lo que respecta a la presencia de antioxidantes en composiciones de poliolefina es el objetivo de evitar la contaminación de medios transportados, por ejemplo en una tubería hecha de dicha composición de poliolefina. Esto es particularmente importante en el caso de una tubería que transporta agua potable. En términos generales, es preferente utilizar concentraciones de antioxidante lo más bajas posible para rebajar la cantidad de antioxidante que puede ser posiblemente extraída de la tubería en el agua transportada. Además en este contexto, es deseable que el antioxidante utilizado tenga una baja tendencia a la extracción desde la tubería al agua transportada.

Las cantidades admisibles de compuestos perjudiciales en el agua potable están fijadas por requisitos legales y deben esperarse requisitos aún más estrictos con la introducción del llamado "Plan Europeo de Aceptación".

5 El comportamiento de migración de estabilizantes y modificadores añadidos a materiales a base de poliolefina depende de una serie de diferentes propiedades tales como el índice de difusión de las moléculas en la matriz polimérica, la estabilidad química de los aditivos, el tipo de productos de descomposición de aditivos, etc. Por poner un ejemplo, un compuesto aditivo específico podría tener estabilidad química mejorada, teniendo, de este modo, un efecto beneficioso sobre el comportamiento de migración. Otros compuestos aditivos menos estables podrían, por otro lado, descomponerse en compuestos que se difunden fácilmente a través de la matriz polimérica, teniendo, de este modo, un efecto perjudicial sobre el comportamiento de migración. Además, hay que tener en cuenta que una mejora del comportamiento de migración no debe obtenerse a expensas de la estabilización de la matriz polimérica. Por lo tanto, proporcionar una composición de aditivo de baja tendencia de migración no es sencillo sino que, en su lugar, requiere una cuidadosa selección de compuestos apropiados.

15 Sin embargo, para mejorar adicionalmente la calidad del agua potable y considerando requisitos legales más estrictos que deben esperarse en un futuro próximo, sigue siendo altamente apreciado dar a conocer materiales poliméricos de estabilidad térmica y química elevada.

20 El documento EP 1 911 798 A1 da a conocer una composición que comprende una poliolefina (A); un compuesto (B) que tiene una estructura de difosfito; c) un compuesto fenólico (C); y d) opcionalmente, un estabilizante a la luz UV (D), en la que la cantidad total de compuestos migrados (B), (C) y, si está presente, (D), así como sus productos de descomposición están por debajo de ciertos valores umbral en la composición. La composición muestra migración reducida de aditivos al agua en contacto con muestras de la composición que se lixiviaron con agua no clorada según la norma EN-12873-1 a temperatura ambiente (23°C).

25 El documento EP 2 199 330 A1 se refiere a una composición de poliolefina con buena resistencia a la degradación causada por agua que contiene dióxido de cloro y que muestra, al mismo tiempo, baja migración de los aditivos utilizados y sus productos de descomposición, especialmente fenoles, fuera de la composición. La composición de poliolefina comprende una resina base de poliolefina (A), un antioxidante (B) que tiene una estructura de croman-6-ol, un antioxidante (C) que tiene una estructura fenólica, en la que toda la molécula no comprende un grupo éster, y la concentración de antioxidante (C) en la composición de poliolefina es, como mínimo, 1200 ppm, en base a la composición total. Las composiciones muestran resistencia a agua que contiene ClO₂ a 90°C según la norma ASTM F2263-03 y migración fenólica al agua reducida según la norma EN-12873-1 a temperatura ambiente (23°C).

35 El documento EP 2 014 704 A1 se refiere a una composición de poliolefina en la que la migración de los aditivos utilizados y sus productos de descomposición, especialmente fenoles, fuera de la composición es baja y, por lo tanto, la composición es particularmente adecuada para aplicaciones de tubería, por ejemplo para agua potable. La composición de poliolefina comprende una poliolefina (A), un estabilizante de tipo vitamina E (B) y un estabilizante fenólico (C) y, opcionalmente, un estabilizante a UV (D).

40 El documento EP 1 911 799 A1 se refiere a una composición de poliolefina con resistencia incrementada a la degradación causada por agua que contiene ClO₂ y a una tubería hecha de dicha composición de poliolefina, en la que un antioxidante utilizado en la composición de poliolefina tiene una baja tendencia a extracción por el agua transportada en una tubería. La composición de poliolefina comprende una resina base de poliolefina y un antioxidante, en la que dicha composición de poliolefina tiene una vida útil, como mínimo, de 200 horas en una prueba que mide la resistencia contra agua que contiene ClO₂ a 90°C y a una concentración de ClO₂ de 4 ppm en la que el equipo utilizado es según la norma ASTM F2263-03.

50 El documento EP 0303895 A1 da a conocer una composición esterilizable por radiación que comprende (a) una olefina semicristalina (polipropileno) y entre otros un coestabilizante (d) que puede ser CYASORB® UV 2908 o CYASORB® UV 3346. Es preferente la utilización de un sistema estabilizante bicomponente, que puede ser, por ejemplo, CYANOX® 2246 en combinación con un tioéster o CYASORB® UV 2908.

55 El documento US 6.228.495 B1 da a conocer composiciones de poliolefina para utilización como aislante para alambre y cable que comprende (a) una o más poliolefinas, (b) uno o más antioxidantes primarios, (c) uno o más desactivadores de metales. Como antioxidantes, se mencionan vitamina E, Irganox® o Irganox® 3114. Se describe una prueba de OIT según la norma ASTM DF3895.

60 El documento WO 2010/149607 A1 da a conocer combinaciones de tuberías de polietileno resistentes a dióxido de cloro y antioxidantes adecuadas para este propósito. La resistencia incrementada a dióxido de cloro se determina en una prueba de resistencia dióxido de cloro en base a los valores de OIT.

65 El documento US 2010/0233403 A1 da a conocer una combinación de Irganox® 1330 con Irganox® 3114 para utilización con agua clorada.

El documento US 2005/148700 A1 da a conocer composiciones de poliolefina y tuberías de poliolefina que están en contacto permanente con agua clorada que comprenden (a) una poliolefina y (b) un estabilizante. Las composiciones pueden comprender además coestabilizantes tales como antioxidantes, por ejemplo, vitamina E, Irganox® 1330 o Irganox® 3114

Para tuberías degradadas por el cloro utilizado como desinfectante, se observó que el antioxidante se consumió mediante una reacción directa con cloro. Cuando se utiliza dióxido de cloro como desinfectante, se descubrió que el dióxido de cloro es mucho más agresivo contra el material polimérico de la tubería que el cloro. Se descubrió que el antioxidante es consumido rápidamente por el dióxido de cloro hasta una profundidad de aproximadamente 1 mm. Esto deja al polímero desprotegido y se produce una oxidación en una capa que es de 50 - 200 µm de grosor. Debido a las tensiones en una tubería, se formarán grietas microscópicas en la transición desde el material degradado al no afectado y debido al ataque químico en el extremo de la grieta, la grieta se propagará en el material. Mediante los mecanismos anteriores, el tiempo de degradación de materiales poliméricos puede acelerarse después del agotamiento del antioxidante de la composición de poliolefina que debería servir como protección contra el ataque del desinfectante en el agua con el que las superficies poliméricas entran en contacto.

Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad de composiciones de poliolefina mejoradas adecuadas para aplicaciones de tubería, accesorios o almacenamiento, particularmente de composiciones de poliolefina que tienen una estabilidad incrementada en contacto con agua que contiene dióxido de cloro.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención dar a conocer una composición de poliolefina para un artículo, tal como una tubería, un accesorio o un recipiente de almacenamiento que tiene una resistencia incrementada contra dióxido de cloro, particularmente cuando el artículo está en contacto permanente con agua que contiene dióxido de cloro.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objetivo de la presente invención puede alcanzarse, si la composición de poliolefina comprende una combinación específica de varios tipos de antioxidantes.

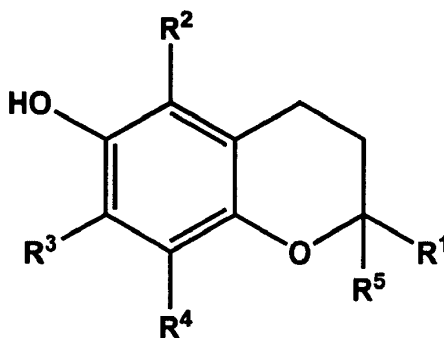
Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición de poliolefina que comprende

a) una resina base de poliolefina (A),

b) una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (B) que tiene un tiempo de inducción de oxígeno inicial (OIT_{190°C}) de más de 35 minutos, determinado según la prueba de OIT a 190°C descrita en el presente documento y que tiene una pendiente de la curva, cuando OIT_{190°C}, en minutos, se registra en función del tiempo de exposición, en minutos, en una prueba de degradación por dióxido de cloro tal como se describe en el presente documento, como mínimo, de -0,07, y

c) una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (C) que tiene un tiempo de inducción de oxígeno inicial (OIT_{190°C}) de no más de 35 minutos, determinado según la prueba de OIT a 190°C descrita en el presente documento y que tiene una pendiente de la curva, cuando OIT_{190°C}, en minutos, se registra en función del tiempo de exposición, en minutos, en una prueba de degradación por dióxido de cloro tal como se describe en el presente documento, de menos de -0,07,

d) una cantidad del 0,01 al 0,2% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (D) según la fórmula (I)



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

en la que dicha composición de poliolefina muestra una resistencia contra agua que contiene 10 ppm de dióxido de cloro a 70°C y a un pH de 6,8 ± 0,1, como mínimo, de e 450 minutos, expresada como el tiempo hasta alcanzar el

50% del OIT inicial ($OIT_{(190^{\circ}C),50\%}$), determinado según la prueba de degradación por dióxido de cloro, tal como se describe en el presente documento.

5 Actualmente se ha descubierto de forma sorprendente que la combinación, como mínimo, de un antioxidante (B) que tiene un $OIT_{190^{\circ}C}$ inicial relativamente alto (determinado según la prueba de OIT a $190^{\circ}C$ tal como se describe más adelante), pero una disminución relativamente rápida de $OIT_{190^{\circ}C}$ con el tiempo de exposición a agua que contiene dióxido de cloro (determinado según la prueba de degradación descrita más adelante), como mínimo, con un antioxidante (C) que tiene un $OIT_{190^{\circ}C}$ inicial relativamente bajo (determinado según la prueba de OIT a $190^{\circ}C$ tal como se describe más adelante), pero una disminución relativamente lenta de $OIT_{190^{\circ}C}$ con el tiempo de exposición a agua que contiene dióxido de cloro (determinada según la prueba de degradación descrita más adelante) puede mejorar drásticamente la estabilidad y resistencia globales de una composición y un artículo de poliolefina expuestos a agua que contiene dióxido de cloro que comprende una combinación, como mínimo, de un antioxidante (B), como mínimo, un antioxidante (C) y, como mínimo, un antioxidante (D). Por lo tanto, la estabilidad de dicha composición de poliolefina y artículo fabricado a partir de ella en contacto permanente con agua que contiene dióxido de cloro se prolonga marcadamente, artículo que comprende la composición de poliolefina que incluye la combinación de los, como mínimo, dos antioxidantes descritos anteriormente.

20 Sin estar ligados por la teoría, se supone que los siguientes fenómenos influyen en la estabilidad de un antioxidante contra el ataque radical de la molécula de ClO_2 . La reacción de oxidación depende del potencial de ionización del antioxidante y, para tener un antioxidante que es estable contra especies oxidantes como ClO_2 , el potencial de ionización debe ser lo más elevado posible. La constante de Hammett, que es una medida de la densidad electrónica de un sistema de anillo aromático, se incrementa incrementando la capacidad de captación de electrones del sustituyente y, por lo tanto, el potencial de ionización se incrementa y la molécula se vuelve más estable contra ClO_2 . Un antioxidante con potentes grupos aceptores de electrones puede ser, por lo tanto, más resistente contra ClO_2 pero al mismo tiempo será un antioxidante menos eficiente, una vez que ha sido atacado por la molécula oxidante. Las interacciones en el grupo aromático son otra manera de influir en la reactividad del sistema de anillo. Dichas interacciones pueden ser intermoleculares o intramoleculares.

30 La prueba para seleccionar el antioxidante (B) y (C) se basa en una adaptación de la técnica publicada por B. Azhdar, W. Yu, T. Reitberger y U.W. Gedde, en el documento Polymer Testing, Volumen 28, Número 6, septiembre de 2009, páginas 661-667. En lugar de utilizar escualano como matriz, los antioxidantes han sido introducidos en una composición de polietileno a una concentración de entre el 0,1% en peso y el 0,3% en peso. A partir de esta composición, se produjeron cintas de un grosor de 0,3 mm por extrusión. Trozos de la cinta se expusieron a agua que contenía 10 ppm de ClO_2 a un pH de $6,8 \pm 0,1$ y a $70^{\circ}C$ y a intervalos de tiempo regulares, se extraen pequeñas muestras de las cintas para medir el tiempo de inducción de oxígeno (OIT). La prueba se describe en detalle en la sección de métodos más adelante. Al incrementarse el tiempo de exposición en el agua que contiene ClO_2 , el antioxidante es degradado de forma continua por el desinfectante y el OIT disminuye.

40 El antioxidante (B) se caracteriza por un $OIT_{190^{\circ}C}$ inicial relativamente alto de más de 35 minutos determinado según la prueba de $OIT_{190^{\circ}C}$ descrita más adelante y una disminución relativamente rápida del valor de $OIT_{190^{\circ}C}$ en el momento de la exposición a agua que contiene 10 ppm de ClO_2 a un pH de $6,8 \pm 0,1$ y a $70^{\circ}C$. Esta velocidad a la que $OIT_{190^{\circ}C}$ disminuye en función del tiempo de exposición puede representarse como la pendiente de la curva, cuando $OIT_{190^{\circ}C}$ (en minutos) se registra en función del tiempo de exposición a dióxido de cloro (en minutos). Este parámetro se denomina como la "velocidad de degradación" o "velocidad de agotamiento" del material contra agua que contiene ClO_2 . El antioxidante (B) muestra una pendiente de dicha curva de disminución de $OIT_{190^{\circ}C}$, como mínimo, de -0,07.

50 El antioxidante (C) se caracteriza por un $OIT_{190^{\circ}C}$ inicial relativamente bajo de no más de 35 minutos determinado según la prueba de $OIT_{190^{\circ}C}$ descrita más adelante y una disminución relativamente lenta del valor de $OIT_{190^{\circ}C}$ después de la exposición a agua que contiene 10 ppm de ClO_2 a un pH de $6,8 \pm 0,1$ y a $70^{\circ}C$. Esta lenta disminución de $OIT_{190^{\circ}C}$ con el tiempo de exposición se expresa como la pendiente de la función, cuando $OIT_{190^{\circ}C}$ se registra en función del tiempo de exposición a dicha agua que contiene ClO_2 . El antioxidante (C) muestra una pendiente de dicha función de disminución de $OIT_{190^{\circ}C}$ de menos de -0,07.

55 Sorprendentemente se descubrió que una combinación de un antioxidante (B) cuya resistencia a dióxido de cloro es inicialmente bastante alta (en términos del parámetro $OIT_{190^{\circ}C}$ inicial tal como se ha descrito anteriormente), pero disminuía bastante rápido (en términos de la disminución de $OIT_{190^{\circ}C}$ tal como se ha descrito anteriormente) con un antioxidante (C), cuya resistencia a dióxido de cloro es inicialmente bastante baja (en términos del parámetro $OIT_{190^{\circ}C}$ inicial tal como se ha descrito anteriormente), pero disminuía bastante lentamente (en términos de la disminución de $OIT_{190^{\circ}C}$ tal como se ha descrito anteriormente), y, como mínimo, con un antioxidante (D) dio muy buena estabilidad contra agua que contiene ClO_2 de una composición de poliolefina que contiene la combinación, como mínimo, de un antioxidante (B), como mínimo, un antioxidante (C) y, como mínimo, un antioxidante (D).

65 El tiempo de exposición a dióxido de cloro en minutos hasta alcanzar el 50% del $OIT_{210^{\circ}C}$ inicial se toma como la velocidad de degradación de semi-vida o la velocidad de agotamiento de semi-vida ($OIT_{(210^{\circ}C),50\%}$) de la composición de poliolefina respectiva que contiene una combinación seleccionada de antioxidantes en contacto con dióxido de

cloro. Esta velocidad de degradación de semivida de una composición de poliolefina que comprende la combinación de la presente invención de antioxidante (B) y (C) disminuye drásticamente, lo cual puede determinarse mediante un valor de OIT_{(210°C),50%} incrementado, como mínimo, de 450 minutos, preferentemente, como mínimo, 500 minutos, más preferentemente, como mínimo, 550 minutos y aún más preferentemente, como mínimo, 600 minutos después de la exposición en 10 ppm de agua que contiene dióxido de cloro a 70°C y a un pH de 6,8 ± 0,1, determinada según la prueba de degradación descrita más adelante.

Según una realización preferente de la presente invención, la combinación de antioxidantes (B) y (C) puede seleccionarse entre los siguientes grupos.

El, como mínimo, un antioxidante (B) se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende isocianurato de tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo) (Cyanox[®] 1790), tetrakis(3-(3',5'-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritrito (Irganox[®] 1010), 1,2-Bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)hidrazida (Irganox[®] MD 1024), 4,4'-Bis(alfa,alfa-dimetilbencil)difenilamina (Naugard[®] 445), 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno (Irganox[®] 1330), bis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno (Hostanox[®] O3), y 3,5-di-(terc)-butil-4-hidroxihidrocinaoilato de octadecilo (Irganox[®] 1076)

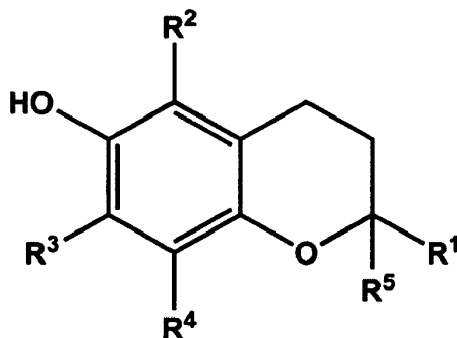
El, como mínimo, un antioxidante (C) se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) (Irganox[®] 3114) y 3,5-bis-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo (Cyasorb[®] 2908)

Debe entenderse que cualquier combinación, como mínimo, de un antioxidante (B) y, como mínimo, un antioxidante (C) está abarcada en la presente invención. Dos o más de cada antioxidante (B) y (C) también pueden combinarse.

El antioxidante (B) está contenido en la composición de poliolefina en una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso, preferentemente del 0,05 al 0,3% en peso, más preferentemente del 0,1 al 0,2% en peso, en base al peso de la composición total.

El antioxidante (C) está contenido en la composición de poliolefina en una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso, preferentemente del 0,05 al 0,3% en peso, más preferentemente del 0,1 al 0,2% en peso, en base al peso de la composición total.

Según la presente invención, la composición de poliolefina comprende además una cantidad del 0,01 al 0,2% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (D), según la fórmula (I):



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

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

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

Además, preferentemente R⁵ es un grupo metilo, independientemente de la naturaleza de los otros residuos R² a R⁴

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

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

Es más, preferentemente R¹ es un radical hidrocarbilo alifático o aromático sin sustituir o sustituido que contiene de 5 a 50 átomos de carbono, más preferentemente R¹ es un radical hidrocarbilo alifático sin sustituir o sustituido que contiene de 5 a 50, más preferentemente, de 10 a 30, átomos de carbono y, de la forma más preferente, R¹ es un grupo 4,8,12-trimetil-tridecilo.

Aún más preferente, el antioxidante (D) es 2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol (Irganox[®] E 201 o Vitamina E).

El antioxidante (D) está contenido en la composición de poliolefina en una cantidad del 0,01 al 0,2% en peso, preferentemente del 0,02 al 0,1% en peso, más preferentemente del 0,05 al 0,1% en peso, en base al peso de la composición total.

El efecto de la combinación de antioxidantes en una composición de poliolefina, según la presente invención, sobre la resistencia contra dióxido de cloro y la velocidad de degradación se mide mediante la determinación del "tiempo de inducción de oxígeno" a 210°C, (OIT_{210°C}) de la composición de poliolefina.

Los detalles de la medición del tiempo de inducción de oxígeno se explican en la sección experimental más adelante. En condiciones estandarizadas, el antioxidante es consumido en la prueba de OIT a lo largo del tiempo por contacto con un agente oxidante (en este caso: oxígeno gaseoso), hasta que está totalmente agotado. En este punto, la muestra de polímero se degrada o se oxida liberando calor adicional (reacción exotérmica). El tiempo (en minutos) que se tarda en que esta reacción exotérmica aparezca desde el momento en el que se introduce el agente oxidante, se describe como el tiempo de inducción de oxígeno (OIT), y es una medida de la estabilidad a la oxidación del material.

Para la determinación de la resistencia a la degradación y la velocidad de degradación bajo exposición a dióxido de cloro, se expusieron cintas de muestra (anchura 35 mm, grosor 0,3 mm) a agua que contenía 10 ppm de ClO₂ a un pH de 6,8 ± 0,1 a 70°C. Después de intervalos de tiempo constantes, las muestras se retiraron del agua que contenía dióxido de cloro y se sometieron a la prueba de OIT_{210°C} anterior para determinar el OIT_{210°C} en minutos en función del tiempo de exposición a dióxido de cloro.

En estas mediciones, tres parámetros son específicamente importantes:

- El OIT_{190°C} inicial, es decir, el tiempo en minutos hasta la degradación de la poliolefina después de que el agotamiento completo del antioxidante o los antioxidantes comienza, sin exposición de la muestra en dióxido de cloro; y
- la velocidad a la cual OIT_{190°C} disminuye en función del tiempo de exposición que puede representarse como la pendiente de la curva, cuando OIT_{190°C} (en minutos) se registra en función del tiempo de exposición a dióxido de cloro (en minutos). Este parámetro se denomina como la "velocidad de degradación" del material contra agua que contiene ClO₂.

Los dos parámetros anteriores se utilizan para seleccionar el antioxidante (B) y el antioxidante (C), según la presente invención. En estas pruebas, donde el OIT se determina a 190°C, solamente un único antioxidante se incorporó en la poliolefina y se puso a prueba.

- El OIT_{(210°C),50%}, es decir, el tiempo de exposición en dióxido de cloro en minutos después de que OIT_{210°C} alcanza aproximadamente el 50% del valor en el tiempo de exposición de 0 minutos (OIT_{210°C} inicial) que también se denomina en el presente documento como la "velocidad de degradación de semi-vida" del material. Este último parámetro se utiliza para determinar la resistencia contra dióxido de cloro de una composición de poliolefina que contiene una combinación, como mínimo, de dos antioxidantes. En esta prueba, el OIT se determina a 210°C.

Es un efecto adicional de la presente invención que la resistencia de la composición de poliolefina contra agua que contiene ClO₂ se incrementa significativamente, expresada como un incremento del tiempo hasta alcanzar OIT_{(210°C),50%}, en comparación con materiales que contienen combinaciones de antioxidantes convencionales tales como tetrakis(3-(3',5'-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritrito (Irganox[®] 1010), 1,3,5-tris(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno (Irganox[®] 1330), tris(2,4-di-terc.-butilfenil)-fosfito (Irgafos[®] 168) y un derivado de vitamina E en cualquier combinación.

Esto significa, a su vez, que la degradación debida al permanente contacto con dióxido de cloro de una composición de poliolefina, según la presente invención, que tiene incorporada la combinación de antioxidantes de la presente invención, tiene lugar en un periodo de tiempo significativamente posterior que el observado en composiciones de poliolefina que tienen incorporados antioxidantes conocidos anteriormente o combinaciones de los mismos.

La expresión "resina base" indica la totalidad de componentes poliméricos en la composición de poliolefina, según la

presente invención, que habitualmente constituyen, como mínimo, el 90% en peso de la composición total.

El efecto favorable de los antioxidantes, según la presente invención, no depende del tipo de resina base de poliolefina utilizada. La resina base puede ser, por lo tanto, cualquier poliolefina o composición de poliolefina.

Sin embargo, es preferente que la resina base (A) comprenda un polímero de olefina que comprende, como mínimo, una olefina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. Como mínimo, un homopolímero o copolímero de etileno o un homopolímero o copolímero de propileno son especialmente preferentes. Preferentemente, el comonómero se selecciona entre etileno, propileno y alfa-olefinas con de 4 a 8 átomos de carbono. Aún más preferentemente etileno, propileno o una alfa-olefina seleccionada entre 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno se utiliza como comonómero.

La cantidad de comonómero en la resina base (A) está, preferentemente, entre el 0,1% molar y el 7,0% molar.

Es particularmente preferente que la resina base (A) comprenda un homopolímero o copolímero de etileno o un homopolímero o copolímero de propileno, más preferentemente que la resina base (A) conste de un homopolímero o copolímero de etileno o un homopolímero o copolímero de propileno.

En una realización de la presente invención, la resina base comprende dos o más poliolefinas, más preferentemente fracciones de polietileno con diferente peso molecular promedio en peso. Dichas resinas se denominan habitualmente como resinas multimodales.

La poliolefina, en particular composiciones de polietileno que comprenden resinas unimodales o multimodales o reticuladas, se utilizan frecuentemente para la producción de tuberías y accesorios debido a sus propiedades físicas y químicas favorables como, por ejemplo, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y estabilidad a largo plazo. Dichas composiciones se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 739 937 y WO 02/102891. La expresión peso molecular utilizada en el presente documento generalmente indica el peso molecular promedio en peso P_M .

Tal como se ha mencionado, habitualmente una composición de polietileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de polietileno, que han sido producidas en diferentes condiciones de polimerización que dan como resultado diferentes pesos moleculares promedio en peso para las fracciones, se denomina como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas de que consta la composición. Por lo tanto, por ejemplo, una composición que consta de dos fracciones solamente se denomina "bimodal".

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

Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso de fases múltiples secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando 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 promedio en peso. Cuando la curva de distribución del peso molecular de dicho polímero se registra, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución del peso molecular del producto polimérico resultante total, habitualmente proporcionando una curva con dos o más máximos distintos.

En una realización preferente, en la que la resina base consta de dos fracciones de polietileno, la fracción que tiene un peso molecular promedio en peso más bajo se denomina fracción (A), la otra se denomina fracción (B).

La fracción (A) es, preferentemente, un homopolímero de etileno.

La fracción (B) es, preferentemente, un copolímero de etileno, y, preferentemente, comprende, como mínimo, el 0,1% molar, como mínimo, de un comonómero de alfa-olefina. La cantidad de comonómero es preferentemente, como máximo, el 14% molar.

En una realización preferente en la que la composición de poliolefina es una composición de polietileno, la resina base de la composición de polietileno preferentemente comprende, como mínimo, el 0,1% molar, más preferentemente, como mínimo, el 0,3% molar y aún más preferentemente, como mínimo, el 0,7% molar, como mínimo, de un comonómero de alfa-olefina. La cantidad de comonómero es preferentemente, como máximo, el 7,0% molar, más preferentemente, como máximo, el 6,0% molar y aún más preferentemente, como máximo, el 5,0% molar.

Como comonómero de alfa-olefina, preferentemente se utiliza una alfa-olefina que tiene de 4 a 8 átomos de carbono. Aún más preferentemente se utiliza una alfa-olefina seleccionada entre 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

La resina base de poliolefina preferentemente tiene un MFR₅ (190°C, 5 kg) de 0,01 a 5,0 g/10min, más

preferentemente de 0,1 a 2,0 g/10min, aún más preferentemente de 0,2 a 1,5 g/10min, y de la forma más preferente de 0,5 a 1,0 g/10min.

5 La densidad de la resina base preferentemente es de 920 a 960 kg/m³, más preferentemente es de 930 a 958 kg/m³ y de la forma más preferente es de 936 a 955 kg/m³.

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

10 La cantidad de dichos aditivos habitualmente es el 10% en peso o inferior.

El negro de humo es un pigmento utilizado generalmente, que también actúa como absorbente de UV. Habitualmente el negro de humo se utiliza en una cantidad final del 0,5 al 5% en peso, preferentemente del 1,5 al 3,0% en peso. Preferentemente, el negro de humo se añade como mezcla maestra, es decir, mezcla maestra de negro de humo (CBMB) donde se mezcla previamente con un polímero, preferentemente polietileno, en una cantidad específica tal como se muestra, por ejemplo, en los ejemplos.

20 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), metallocenos, no metallocenos, catalizadores de Cr etc. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo con soportes convencionales que incluyen sílice, soportes que contienen Al y soportes a base de dicloruro de magnesio. Preferentemente el catalizador es un catalizador ZN, más preferentemente, el catalizador es un catalizador ZN no soportado sobre sílice y, de la forma más preferente, un catalizador ZN a base de MgCl₂.

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

30 El catalizador puede estar disponible en el mercado o producirse según o análogamente a la bibliografía. Para la preparación del catalizador preferente utilizable en la presente invención, se hace referencia a los documentos WO 2004/055068 y WO 2004/055069 de Borealis y EP 0 810 235. El contenido de estos documentos se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia, en particular respecto a las realizaciones generales y todas las preferentes de los catalizadores descritos en los mismos, así como a los métodos para la producción de los catalizadores. Se describen catalizadores Ziegler-Natta particularmente preferentes en el documento EP 0 810 235.

35 La composición preferentemente se produce en un proceso que comprende una etapa de mezcla, en la que resina base que típicamente se obtiene como un polvo del reactor, junto con los antioxidantes y opcionalmente otros aditivos se extruye en una extrusora para dar la composición según la presente invención.

40 Por supuesto, cuando se utiliza la composición de la presente invención, se pueden añadir compuestos adicionales seleccionados entre aditivos convencionales, cargas, minerales y lubricantes para mejorar la capacidad de procesamiento y las características de superficie de la misma.

45 La composición de la presente invención se utiliza preferentemente para la fabricación de un artículo que tenga resistencia incrementada contra agua que contiene dióxido de cloro. Dichos artículos pueden incluir preferentemente tuberías o accesorios - tuberías/accesorios negros así como naturales (es decir, no coloreados) o coloreados. Preferentemente, dicha tubería o accesorio se utiliza en un sistema de suministro de agua potable. Es preferente, además, que la tubería sea una tubería de agua fría o caliente, es decir, que esté diseñada para el transporte de agua fría o caliente. La composición puede utilizarse preferentemente además para la fabricación de un artículo para el almacenamiento de agua o líquidos acuosos. Dicho artículo puede incluir preferentemente tanques, depósitos o recipientes tales como botellas.

50 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un artículo, preferentemente una tubería, un accesorio o un recipiente de almacenamiento que comprende la composición de poliolefina de la presente invención mencionada anteriormente, incluyendo todas las realizaciones preferentes. Dichos artículos muestran una resistencia mejorada contra agua que contiene dióxido de cloro.

60 Las tuberías, accesorios o recipientes de almacenamiento se producen preferentemente por extrusión de la composición de poliolefina. Los artículos también pueden producirse mediante moldeo por soplado tal como moldeo por extrusión-soplado o moldeo por inyección.

65 La presente invención también se refiere, por lo tanto, a la utilización de una composición de poliolefina, según la presente invención, incluyendo todas las realizaciones preferentes, para la producción de una tubería, un accesorio o un recipiente de almacenamiento.

La presente invención también se refiere a la utilización de dicha tubería/accesorio de la presente invención para el

transporte de agua que contiene dióxido de cloro o a la utilización del recipiente de la presente invención para el almacenamiento de agua que contiene dióxido de cloro.

5 Finalmente, la presente invención se refiere, además, a la utilización de una combinación de antioxidantes (B) y (C) tal como se ha definido anteriormente, incluyendo todas las realizaciones preferentes, en una composición de poliolefina para incrementar la resistencia de un artículo tal como una tubería, un accesorio o un recipiente de almacenamiento hecho de dicha composición de poliolefina contra el contacto permanente con agua que contiene dióxido de cloro.

10 Dicha resistencia a dióxido de cloro incrementada se muestra mediante su tiempo OIT_{(210°C),50%} incrementado, registrado después de la exposición a agua que contiene dióxido de cloro según el método de prueba descrito a continuación en comparación con un artículo hecho de una composición de poliolefina correspondiente sin ningún antioxidante, preferentemente en comparación con un artículo hecho de una composición de poliolefina correspondiente que comprende antioxidantes o una combinación de antioxidantes diferentes de la combinación de
15 antioxidantes (B) y (C) en una concentración igual.

Una "composición de poliolefina correspondiente" indica una composición de poliolefina que comprende la misma resina base y los mismos aditivos en la misma concentración que la composición de poliolefina de la presente invención, además de la combinación de antioxidantes (B) y (C).

20 La "concentración igual" de antioxidantes aborda la suma de la concentración de antioxidantes (B) y (C) y la suma de la concentración de antioxidantes en composiciones de poliolefina correspondientes.

25 Ejemplos

1. Definiciones y métodos de medición

a) Densidad

30 La densidad se mide según la norma ISO 1183-1:2004 (método A) en una muestra moldeada por compresión preparada según la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se da en kg/m³.

b) Índice de fluidez

35 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 fluidez, y por lo tanto la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C para polietileno y se determina a una carga de 5,00 kg (MFR₅).

40 c) Método de evaluación para la selección de un único antioxidante (B) o (C)

Esta prueba servía para determinar si un antioxidante dado está definido como un antioxidante de tipo (B), tal como se define en el presente documento, o como de tipo (C), tal como se define en el presente documento. En esta prueba, se incorporaron antioxidantes individuales en el material de polietileno, tal como se ha especificado
45 anteriormente, y se determinaron los valores de OIT_{190°C}. El tiempo en minutos obtenido en la prueba de OIT_{190°C} sin exposición de la muestra a dióxido de cloro es el "OIT_{190°C} inicial". El método de prueba para evaluar el comportamiento de degradación de estabilizantes en poliolefinas expuestas a agua que contiene dióxido de cloro se derivó del método establecido por B. Azhdar, W. Yu, T. Reitberger y U.W. Gedde, publicado en el documento Polymer Testing, Volumen 28, Número 6, septiembre de 2009, páginas 661-667.

50 Esta publicación presentaba un nuevo método para estudiar la eficiencia de antioxidantes fenólicos en poliolefinas expuestas a medios acuosos clorados (Cl₂ y ClO₂ en agua). Un análogo de hidrocarburo líquido, escualano, se utilizó y se distribuyó en forma de gotas en la fase acuosa. El muestreo a partir de la fase orgánica se llevó a cabo fácilmente y la concentración del antioxidante fenólico eficiente restante se evaluó mediante metodología estándar
55 utilizando calorimetría diferencial de barrido.

En el método de prueba aplicado en el presente documento, se realizaron las siguientes modificaciones. En lugar de utilizar una fase de escualano, se utilizaron compuestos de polietileno que contienen diferentes aditivos con una concentración del 0,1% en peso. Los compuestos se extrudieron a continuación en forma de una cinta fina (0,3 mm de grosor) y estas cintas se insertaron a continuación en el agua que contiene dióxido de cloro utilizando la misma configuración que se ha descrito en el documento Polymer Testing, Volumen 28, Número 6, septiembre de 2009, páginas 661-667. La parte de las muestras de cinta se retiraron a continuación del contacto con el agua a diferentes intervalos de tiempo y se analizaron mediante medición de OIT_{190°C}.

65 Se preparó una solución madre con 16.000 ppm de dióxido de cloro haciendo reaccionar clorito sódico con cloro gaseoso en solución acuosa. Se disolvió clorito sódico (210 g) en 7 l de agua. Se burbujeó cloro gaseoso durante 4

horas a través de la solución hasta que la solución se saturó. A continuación se burbujeó suavemente nitrógeno gaseoso a través de la solución durante aproximadamente 8 horas y la corriente de gas se condujo a través de una columna con clorito sódico para eliminar el Cl₂ residual. Esto transfería el dióxido de cloro formado a otro matraz con agua pura. La solución madre se diluyó con agua desionizada hasta una concentración final de ClO₂ de 10 ± 1 ppm.

La concentración de dióxido de cloro en el agua se determinó añadiendo ácido sulfúrico concentrado (20 ml) y solución al 2% en peso de yoduro potásico en agua (10 ml) a 10 ml del agua con dióxido de cloro. La solución amarilla se valoró con Na₂S₂O₃ 0,1 M hasta que el color amarillo desapareció. Debe observarse que un mol de ClO₂ es equivalente a cinco moles de S₂O₃²⁻.

El pH se mantuvo constante a 6,8 ± 0,1 utilizando la siguiente solución tampón. Se preparó una solución tampón que ajustaba el pH a 6,8 ± 0,1 en base a NaOH 0,1 M (22,4 ml) y KH₂PO₄ 0,1 M (50 ml) y se añadió a una solución de agua clorada (219 ml). El pH de la solución final se midió a temperatura ambiente utilizando un electrodo WTWpH330i.

El matraz de vidrio que contenía la muestra de prueba con antioxidante (mantenido a 70°C después de la preparación) y el medio acuoso que contenía dióxido de cloro (a una concentración de 10 ppm) se mantuvo a 70 ± 1°C mediante dos calentadores (una placa caliente y un calentador de inclusión). El calentador de inclusión estaba controlado con un controlador PID (Eurotherm 914). Un refrigerador alimentado con agua fría (aproximadamente 10°C) se colocó encima del matraz de vidrio para minimizar la pérdida de volátiles. La cámara de reacción se mantuvo a 70 ± 1°C con un acceso para el aire. La solución acuosa se comprobó regularmente con respecto a la concentración de dióxido de cloro mediante el método de valoración descrito anteriormente.

Las condiciones específicas en esta configuración eran:

Concentración de antioxidante: 0,1% en peso, en base al peso de la poliolefina; concentración de ClO₂: 10 ppm; pH de 6,8 ± 0,1; temperatura 70°C.

La prueba de OIT de la muestra de prueba de antioxidante individual se realizaba siempre a una temperatura de 190°C (medición de OIT_{190°C}) tal como se describe en v) más adelante.

Específicamente, se registró la disminución de OIT_{190°C} en función del tiempo de exposición a agua que contiene dióxido de cloro y se determinó la pendiente de la curva. Cuanto más plana es la pendiente, mayor es el valor de OIT_{190°C} en función del tiempo de exposición a dióxido de cloro que se registró y podía conservarse una resistencia de la muestra de prueba contra agua que contiene dióxido de cloro más fuerte.

i) Componentes de las composiciones poliméricas de la invención:

MDPE: Un polvo de polietileno de densidad media bimodal producido en el reactor Borstar PE patentado (polietileno a baja presión) utilizando un catalizador Ziegler-Natta (Lynx[®]200, disponible de BASF SE) que tiene una densidad de 942,5 kg/m³ y un MFR (190°C/5,0 kg de carga) = 0,78 g/10 min.

ii) Mezcla de las composiciones:

Se añadió polvo de polímero a una extrusora a escala piloto (Prism TSE 24TC) junto con los aditivos seleccionados. La mezcla obtenida se mezcló en fundido en condiciones dadas en la tabla a continuación y se extrudieron para formar un cordel y se granularon.

Valores de temperatura establecidos (°C)						Extrusora		
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	rpm	Salida (kg/h)	Presión (bar)
110	150	150	150	150	150	238	6	65

iii) Preparación de la muestra:

Se extrudieron cintas con una dimensión de 35 mm de ancho y 0,3 mm de grosor en una extrusora Collin teach-line E 20T. Las cintas se produjeron con las siguientes temperaturas establecidas: 180/190/210°C y 30 rpm.

iv) Exposición a dióxido de cloro:

La exposición de las muestras de cinta a agua que contiene 10 ppm de ClO₂ se llevó a cabo en equipo a escala de laboratorio de KTH. El pH se mantuvo constante a 6,8 ± 0,1 y los experimentos se llevaron a cabo a 70°C. Se perforaron muestras en forma de disco a través del grosor de la cinta (0,3 mm) para las mediciones de OIT_{190°C} y se tomaron a intervalos regulares hasta un tiempo de exposición de 300 minutos

v) Medición de OIT de las muestras de prueba de antioxidante individual:

El tiempo de inducción a la oxidación (OIT) a 190°C se determinó en un dispositivo DSC-820 de Mettler-Toledo calibrado respecto a temperatura y energía, según la norma ASTM D3895. La calibración del instrumento se realizó mediante fusión de indio altamente puro y cinc altamente puro y registrando el inicio de la fusión y el calor de fusión para cada una de estas sustancias. El error máximo de temperatura desde la calibración era menor de 0,1 K. Cada muestra polimérica (geometría cilíndrica con un diámetro de 5 mm y grosor de $0,3 \pm 0,05$ mm) con un peso de 5 ± 1 mg se encerró en un crisol de aluminio estándar de 100 μ l con tres agujeros (diámetro = 1 mm) en la tapa, calentado de 25°C a 190°C a una velocidad de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ en nitrógeno ($>99,95\%$ en volumen N_2 , < 5 ppm de O_2) con un caudal de gas de 50 ml min^{-1} , y se le dejó reposar durante 5 minutos antes de que la atmósfera se cambió a oxígeno puro ($>99,95\%$ en volumen de O_2), también a un caudal de 50 ml min^{-1} . Las muestras se mantuvieron a temperatura constante, y se registró el calor exotérmico asociado con la oxidación. El tiempo de inducción a la oxidación se determinó como el tiempo entre el inicio del flujo de oxígeno y la intersección entre la línea de referencia isotérmica y la tangente a una desviación de $1,5 \text{ W g}^{-1}$ de la línea de referencia. Cada punto de datos representado era el promedio de dos mediciones independientes.

El método de la tangente, descrito anteriormente, es el medio preferente de determinación del punto de intercepción. Si la reacción de oxidación es lenta, sin embargo, el pico exotérmico se convierte en un borde delantero, donde puede ser difícil seleccionar una tangente apropiada.

Si la selección de la línea de referencia apropiada no es obvia utilizando el método de la tangente, puede utilizarse un método de compensación. Por consiguiente, una segunda línea de referencia se dibuja paralelo a la primera línea de referencia a una distancia de $0,05 \text{ W/g}$ por encima de la primera línea de referencia. La intersección de esta segunda línea con la señal exotérmica se define como el inicio de la oxidación. Los resultados se dan en la tabla 1 a continuación.

Se miden muestras dobles de cada condición, y se calcula el valor medio. El valor de $\text{OIT}_{190^\circ\text{C}}$ de una muestra que no se expuso previamente a dióxido de cloro significa el valor de $\text{OIT}_{190^\circ\text{C}}$ inicial.

Las mediciones del tiempo de inducción a la oxidación ($\text{OIT}_{190^\circ\text{C}}$) se realizaron después de diferentes tiempos de exposición en el agua que contiene dióxido de cloro anterior. A partir de los datos de $\text{OIT}_{190^\circ\text{C}}$ obtenidos de las muestras de antioxidante individuales, se calculó la pendiente de la curva que registra $\text{OIT}_{190^\circ\text{C}}$ en función del tiempo de exposición. Esta curva se obtuvo durante un intervalo de tiempo de exposición de 0 a 300 minutos

d) Método de evaluación para la determinación de la resistencia a agua que contiene dióxido de cloro de una muestra de prueba que contiene combinaciones de antioxidantes

En una segunda configuración de prueba, combinaciones de antioxidantes que han sido clasificados como tipo (B) y tipo (C) en la primera configuración de prueba anterior se combinaron respectivamente y se incorporaron en el mismo material de polietileno, tal como se ha especificado anteriormente. Estas muestras se expusieron a la misma agua que contiene dióxido de cloro especificada anteriormente, se retiraron en ciertos intervalos de tiempo y se sometieron a la prueba de $\text{OIT}_{210^\circ\text{C}}$ (prueba de OIT a una temperatura de 210°C) de la misma manera que se ha especificado anteriormente. La prueba finalizó después de que el $\text{OIT}_{210^\circ\text{C}}$ alcanzó el 50% del valor inicial de OIT a un tiempo de exposición de 0 minutos. Este momento se registró como " $\text{OIT}_{(210^\circ\text{C}),50\%}$ ". Análogamente, el tiempo en el que $\text{OIT}_{210^\circ\text{C}}$ alcanzó el 75% del valor inicial a un tiempo de exposición de 0 minutos se registró como " $\text{OIT}_{(210^\circ\text{C}),75\%}$ ". Las condiciones específicas en esta segunda configuración eran:

Concentración de antioxidante: entre el 0,1% en peso y el 0,3% en peso, tal como se indica a continuación;

concentración de ClO_2 : 10 ppm; pH de $6,8 \pm 0,1$; temperatura 70°C

La prueba de OIT de muestras de prueba de antioxidante combinado se realizó siempre a una temperatura de 210°C (medición de $\text{OIT}_{210^\circ\text{C}}$).

2. Composiciones y resultados de la prueba

El polvo de polietileno de densidad media bimodal especificado anteriormente en e) i) se extruyó en una extrusora a escala piloto (Prism TSE 24TC) junto con los aditivos seleccionados, la mezcla obtenida se mezcló en fundido y se extruyó a gránulos de la manera tal como se ha descrito anteriormente.

Los siguientes aditivos se utilizaron en las siguientes pruebas:

Tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol (Irganox[®] 1010),

1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno (Irganox[®] 1330),

Isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo) (Irganox[®] 3114),

1,2-Bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)hidrazida (Irganox[®] MD1024),

5 Tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (Irgafos[®] 168),

3,5-Bis-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo (Cyasorb[®] 2908),

10 Isocianurato de tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo) (Cyanox[®] 1790),

2,5,7,8-Tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol (Vitamina E - Irganox[®] E 201).

15 Se prepararon muestras de poliolefina de la manera anterior que contenían solamente un antioxidante individual. Estas muestras sirvieron para determinar si el antioxidante seleccionado cumple los criterios para el grupo (B) o el grupo (C), según la presente invención. La tabla 1 que comprende muestra el resultado para muestras de antioxidante individuales.

20 En los siguientes ejemplos de la presente invención, mezclas de aditivo se incorporaron en el polietileno de densidad media bimodal anterior en las proporciones de peso dadas a continuación. Las mediciones de OIT_{210°C} se muestran en la tabla 2 y 3 a continuación.

25 La tabla 2 contiene mediciones de OIT_{210°C} sin exposición a ClO₂, que constituyen, de este modo, el OIT_{210°C} inicial (medición del tiempo en minutos hasta que el antioxidante se agotó y se produjo el calor exotérmico asociado con oxidación).

30 La tabla 3 contiene mediciones de OIT_{210°C} en las que las muestras se expusieron a ClO₂, y el tiempo en minutos de exposición a ClO₂ se registró, después de lo cual OIT_{210°C} alcanzaba el 75% o el 50% del valor inicial en un tiempo de exposición de 0 min, respectivamente, constituyendo de este modo los valores de OIT_{(210°C),75%} y OIT_{(210°C),50%}, respectivamente.

- 35 • Ejemplo de referencia¹ 1 (R1): Irganox[®] 1010 (0,2% en peso) + Cyasorb[®] 2908 (0,1% en peso),
- Ejemplo de referencia 2 (R2): Cyanox[®] 1790 (0,2% en peso) + Irganox[®] 3114 (0,1% en peso),
- Ejemplo 3 (E3): Cyanox[®] 1790 (0,2% en peso) + Irganox[®] 3114 (0,1% en peso) + Vitamina E (0,05% en peso)
- Ejemplo 4 (E4): Irganox[®] 1010 (0,2% en peso) + Cyasorb[®] 2908 (0,1% en peso) + Vitamina E (0,05% en peso),
- 40 • Ejemplo 5 (E5): Cyanox[®] 1790 (0,1% en peso) + Irganox[®] MD 1024 (0,1% en peso) + Irganox[®] 3114 (0,1% en peso) + Vitamina E (0,05% en peso),

Las siguientes mezclas de aditivos se utilizaron como ejemplos comparativos:

- 45 • Ejemplo comparativo 1 (EC1): 0,11% en peso de Irganox[®] 1010 + 0,11% en peso de Irgafos[®] 168,
- Ejemplo comparativo 2 (EC2): 0,3% en peso de Irganox[®] 1010,
- Ejemplo comparativo 3 (EC3): 0,1% en peso de Irganox[®] 1330 + 0,2% en peso de Irganox[®] 1010,
- 50 • Ejemplo comparativo 4 (EC4): 0,2% en peso de Irganox[®] 1330 + 0,1% en peso de Irgafos[®] 168,
- Ejemplo comparativo 5 (EC5): 0,25% en peso de Irganox[®] 1010 + 0,05% en peso de Irganox[®] E 201 (Vitamina E).

55 La tabla 4 contiene mediciones de OIT_{210°C} sin exposición a ClO₂, que constituyen de este modo el OIT_{210°C} inicial (medición del tiempo en minutos hasta que el antioxidante se agotó y se produjo el calor exotérmico asociado con la oxidación).

60 La tabla 5 contiene mediciones de OIT_{210°C} donde las muestras se expusieron a ClO₂, y el tiempo en minutos de exposición a ClO₂ se registró, después de lo cual OIT_{210°C} alcanzó el 75% o el 50% del valor inicial a un tiempo de exposición de 0 minutos, respectivamente, que constituyen de este modo los valores de OIT_{(210°C),75%} y OIT_{(210°C),50%}, respectivamente.

¹ los ejemplos de referencia están fuera del alcance de la presente invención pero son útiles para su comprensión

Tabla 1: antioxidantes individuales (OIT_{190°C} inicial, sin exposición a agua que contiene dióxido de cloro) y pendiente de la disminución de OIT_{190°C} en función del tiempo de exposición a agua que contiene dióxido de cloro

	0,1% Irganox 1010	0,1% Irganox 1330	0,1% Cyanox 1790	0,1% Cyasorb 2908	0,1% Irganox 3114	0,1% Irganox MD 1024	0,1% Irganox 1076	0,1% Hostanox O3
OIT _{190°C} inicial (minutos)	49,3	60,2	82,6	12,5	29,1	73,2	39,6	49,5
Pendiente de OIT _{190°C} frente al tiempo de exposición	-0,17	-0,14	-0,21	-0,02	-0,05	-0,15	-0,12	-0,16

Tabla 2: Ejemplos de la presente invención (resina base de PE que contiene la combinación de antioxidantes anterior) (OIT_{210°C} inicial, sin exposición a agua que contiene dióxido de cloro)

	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
OIT inicial (minutos)	34	26	44	61	57

Tabla 3: Ejemplos de la presente invención (resina base de PE que contiene la combinación de antioxidantes anterior) (OIT_{(210°C),75%} y OIT_{(210°C),50%}, con exposición a agua que contiene dióxido de cloro a 70°C, concentración de 10 ppm de ClO₂ y pH 6,8 ± 0,1)

	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
OIT _{(210°C),75%} (minutos)	270	316	479	543	693
OIT _{(210°C),50%} (minutos)	660	750	1043	1110	1281

Tabla 4: Ejemplos comparativos (EC) (resina base de PE que contiene la combinación de antioxidantes anterior) (OIT_{210°C} inicial, sin exposición a agua que contiene dióxido de cloro)

OIT _{210°C} inicial (minutos)	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
	29	26	35	31	80

Tabla 5: Ejemplos comparativos (EC) (resina base de PE que contiene la combinación de antioxidantes anterior) (OIT_{(210°C),75%} y OIT_{(210°C),50%}, con exposición a agua que contiene dióxido de cloro a 70°C, concentración de 10 ppm de ClO₂ y pH 6.8 ± 0,1)

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
OIT _{(210°C),75%} (minutos)	85	45	71	95	161
OIT _{(210°C),50%} (minutos)	220	300	225	269	380

5 Cuando se comparan la figura 1 y la tabla 3, que muestran los resultados de $OIT_{210^{\circ}C}$ representado gráficamente contra el tiempo de exposición a ClO_2 de los ejemplos de la presente invención y los ejemplos de referencia, con la figura 2 y la tabla 5, que muestran los resultados de $OIT_{210^{\circ}C}$ representado gráficamente contra el tiempo de exposición a ClO_2 de los ejemplos comparativos, puede observarse el potente efecto de incremento del $OIT_{210^{\circ}C}$ de la combinación de antioxidantes según la presente invención. Independientemente de utilizar la combinación de antioxidantes del EC1, el EC3 o el EC4, el valor de $OIT_{(210^{\circ}C),50\%}$ alcanzado con el 0,3% en peso del antioxidante individual Irganox[®] 1010 añadido a la resina base de PE (EC 2) apenas podía mejorarse. La mezcla adicional del 0,05% en peso de vitamina E (EC 5) incrementaba el valor de $OIT_{(210^{\circ}C),50\%}$ modestamente en un 27%. Debe observarse que el EC1 representa una combinación de antioxidantes comercial convencional típica para resinas de poliolefina que puede considerarse un estándar comparativo.

15 Los resultados para la combinación de antioxidantes, según la presente invención, se comportaron de forma sorprendente extremadamente bien, tal como se documenta en la figura 1 y en la tabla 3. Incluso la composición con la mejora más baja según el ejemplo de referencia 1 mostraba un valor de $OIT_{(210^{\circ}C),50\%}$ con un incremento del 73% respecto a la composición que mejor se comporta de los ejemplos comparativos (EC5). La mezcla del 0,05% en peso de vitamina E (E3 - E5) mostraba un incremento adicional en el valor de $OIT_{(210^{\circ}C),50\%}$, del 39% (E3 <-> E4) y el 68% (E4 <-> R1), respectivamente. Por lo tanto, la adición de vitamina E conseguía un efecto "de refuerzo" adicional sobre el incremento de la resistencia a dióxido de cloro de las composiciones de poliolefina, según la presente invención.

25 Por otro lado, puede verse a partir de la figura 3 que no existe ninguna correlación entre los valores de $OIT_{210^{\circ}C}$ iniciales entre los ejemplos R1, R2 y E3 a E5 y los ejemplos comparativos EC1 a EC5. Por lo tanto, un elevado valor de $OIT_{210^{\circ}C}$ inicial (antes de la exposición a agua que contiene dióxido de cloro) de la combinación de antioxidantes respectiva no se correlaciona necesariamente con una elevada resistencia de la misma combinación en el momento de la exposición a agua que contiene dióxido de cloro (valores de $OIT_{(210^{\circ}C),50\%}$).

30 Por lo tanto, se demostró que los efectos de las composiciones de la presente invención eran inesperados y sorprendentes.

REIVINDICACIONES

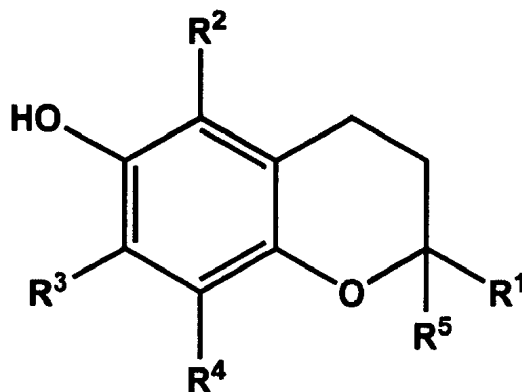
1. Composición de poliolefina que comprende

5 a) una resina base de poliolefina (A),

b) una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (B) que tiene un tiempo de inducción de oxígeno inicial ($OIT_{190^{\circ}C}$) de más de 35 minutos, determinado según la prueba de OIT a $190^{\circ}C$ descrita en el presente documento y que tiene una pendiente de la curva, cuando $OIT_{190^{\circ}C}$, en minutos, se registra en función del tiempo de exposición, en minutos, en una prueba de degradación por dióxido de cloro tal como se describe en el presente documento, como mínimo, de -0,07,

15 c) una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (C) que tiene un tiempo de inducción de oxígeno inicial ($OIT_{190^{\circ}C}$) de no más de 35 minutos, determinado según la prueba de OIT a $190^{\circ}C$ descrita en el presente documento y que tiene una pendiente de la curva, cuando $OIT_{190^{\circ}C}$, en minutos, se registra en función del tiempo de exposición, en minutos, en una prueba de degradación por dióxido de cloro tal como se describe en el presente documento, de menos de -0,07, y

20 d) una cantidad del 0,01 al 0,2% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (D) según la fórmula (I)



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

en la que dicha composición de poliolefina muestra una resistencia contra agua que contiene 10 ppm de dióxido de cloro a $70^{\circ}C$ y a un pH de $6,8 \pm 0,1$, como mínimo, de 450 minutos, expresada como el tiempo hasta alcanzar el 50% del tiempo de inducción de oxígeno inicial a $210^{\circ}C$ ($OIT_{(210^{\circ}C),50\%}$), determinado según la prueba de degradación por dióxido de cloro, tal como se describe en el presente documento.

30 2. Composición de poliolefina, según la reivindicación 1, en la que el antioxidante (B) se selecciona entre el grupo que comprende isocianurato de tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo) (Cyanox[®] 1790), tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato) de pentaeritritilo (Irganox[®] 1010), 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)hidrazida (Irganox[®] MD1024), 4,4'-bis(alfa,alfa-dimetilbencil)difenilamina (Naugard[®] 445), 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno (Irganox[®] 1330), bis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)-butirato] de etileno (Hostanox[®] O3) y 3,5-di-(terc)-butil-4-hidroxihidrocinaomato de octadecilo (Irganox[®] 1076).

3. Composición de poliolefina, según la reivindicación 1 ó 2, en la que el antioxidante (C) se selecciona entre el grupo que comprende isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo) (Irganox[®] 3114) y 3,5-bis-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo (Cyasorb[®] 2908).

4. Composición de poliolefina, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina tiene un valor de $OIT_{(210^{\circ}C),50\%}$, como mínimo, de 500 minutos.

45 5. Artículo que comprende una composición de poliolefina, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Artículo, según la reivindicación 5, que es una tubería, un accesorio o un recipiente de almacenamiento.

50 7. Utilización de una composición de poliolefina, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de una tubería, un accesorio o un recipiente de almacenamiento.

8. Utilización de un artículo, según la reivindicación 5 ó 6, para el transporte o almacenamiento de agua que contiene

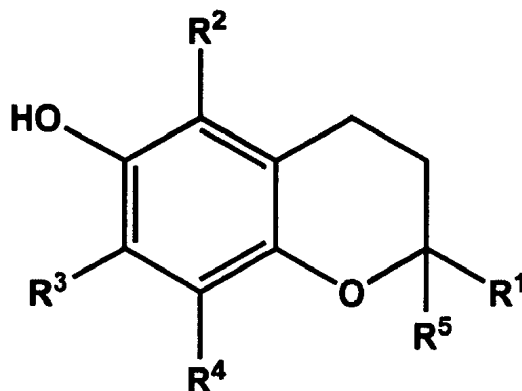
dióxido de cloro.

9. Utilización de una combinación, como mínimo, de uno de cada uno de los antioxidantes (B), (C) y (D) en una composición de poliolefina que comprende una resina base de poliolefina (A) para incrementar la resistencia de un artículo hecho de dicha composición de poliolefina, artículo que está en contacto permanente con agua que contiene dióxido de cloro, en la que dichos antioxidantes son los siguientes:

a) una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (B) que tiene un tiempo de inducción de oxígeno inicial ($OIT_{190^{\circ}C}$) de más de 35 minutos, determinado según la prueba de OIT a $190^{\circ}C$ descrita en el presente documento y que tiene una pendiente de la curva, cuando $OIT_{190^{\circ}C}$, en minutos, se registra en función del tiempo de exposición, en minutos, en una prueba de degradación por dióxido de cloro tal como se describe en el presente documento, como mínimo, de -0,07,

b) una cantidad del 0,01 al 0,5% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (C) que tiene un tiempo de inducción de oxígeno inicial ($OIT_{190^{\circ}C}$) de no más de 35 minutos, determinado según la prueba de OIT a $190^{\circ}C$ descrita en el presente documento y que tiene una pendiente de la curva, cuando $OIT_{190^{\circ}C}$, en minutos, se registra en función del tiempo de exposición, en minutos, en una prueba de degradación por dióxido de cloro tal como se describe en el presente documento, de menos de -0,07, y

c) una cantidad del 0,01 al 0,2% en peso, en base al peso total de la composición de poliolefina, como mínimo, de un antioxidante (D) según la fórmula (I)



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

en la que dicha composición de poliolefina muestra una resistencia contra agua que contiene 10 ppm de dióxido de cloro a $70^{\circ}C$ y a un pH de $6,8 \pm 0,1$, como mínimo, de 450 minutos, expresada como el tiempo hasta alcanzar el 50% del tiempo de inducción de oxígeno inicial a $210^{\circ}C$ ($OIT_{(210^{\circ}C),50\%}$), determinado según la prueba de degradación por dióxido de cloro, tal como se describe en el presente documento.

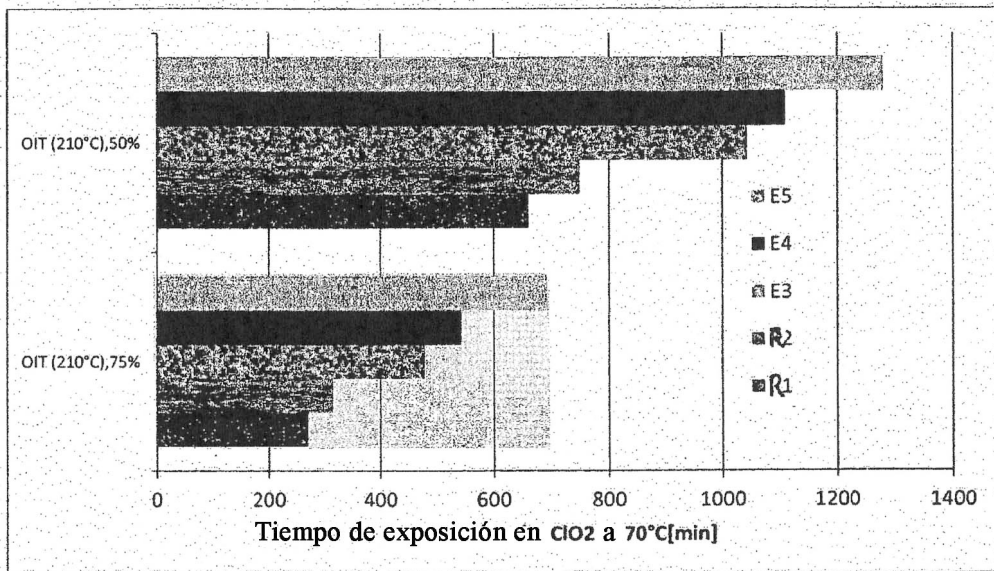


Fig. 1

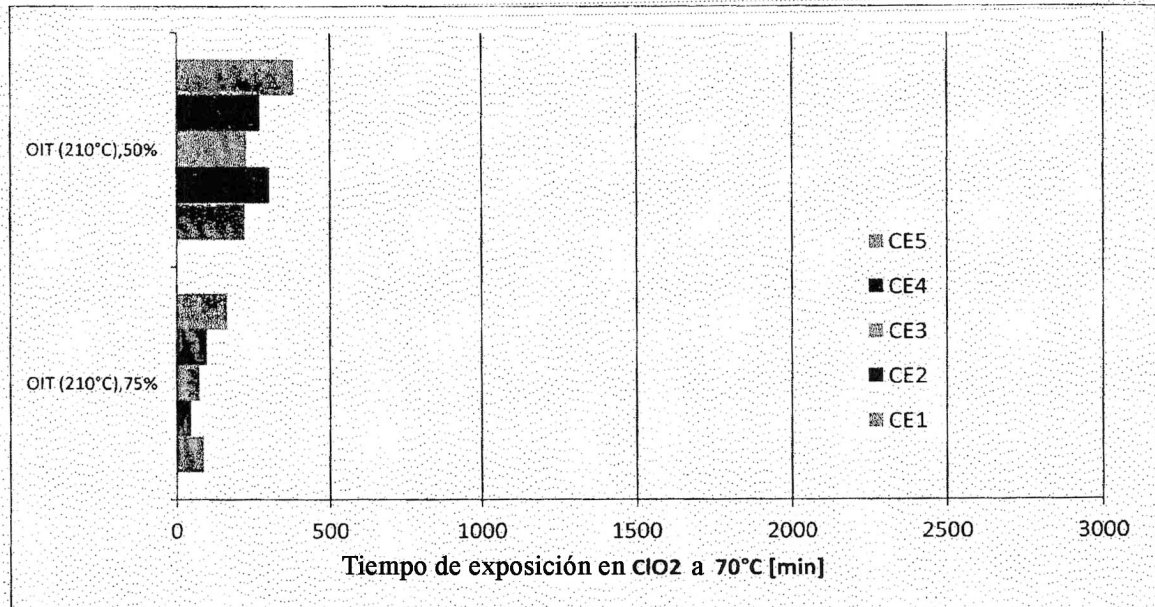


Fig. 2

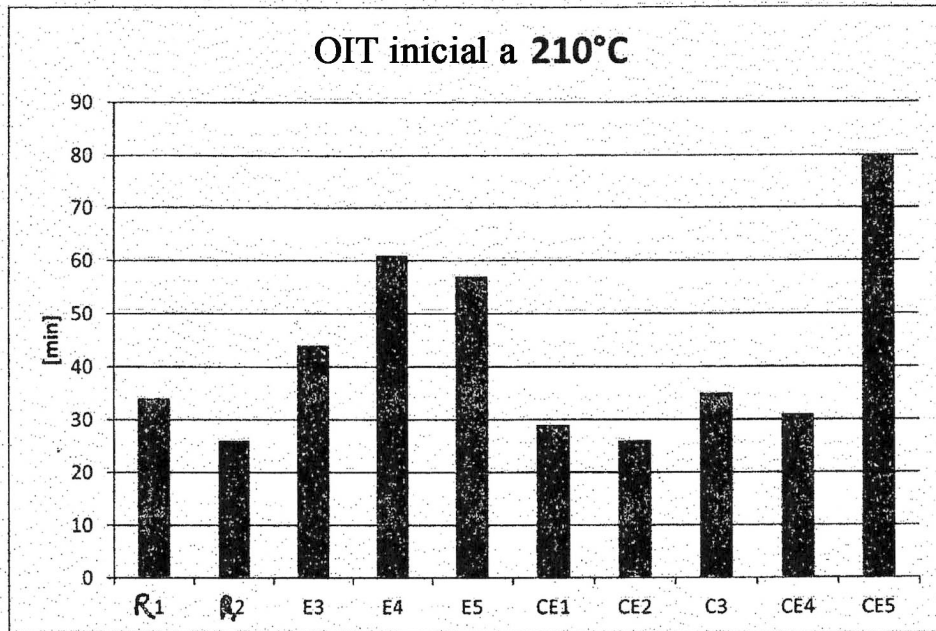


Fig. 3