

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 183**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/12** (2006.01)

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/3437** (2006.01)

**C08K 5/098** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**C08K 3/26** (2006.01)

**C08K 3/30** (2006.01)

**C08K 3/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2011 E 11701768 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2536783**

54 Título: **Utilización de una mezcla de estabilización para la fabricación de una composición de polipropileno con mejores características de vida útil y de envejecimiento**

30 Prioridad:

**18.02.2010 EP 10001679**

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

**06.05.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUEMER, FRANZ**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 535 183 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**

Utilización de una mezcla de estabilización para la fabricación de una composición de polipropileno con mejores características de vida útil y de envejecimiento.

5 La presente invención se refiere a composiciones de polipropileno estabilizadas y a un procedimiento para producir dichas composiciones de polipropileno, a un artículo fabricado a partir de una composición de polipropileno estabilizada, y a una mezcla de estabilización para producir estas composiciones.

10 Las composiciones de poliolefina son propensas a la degradación durante el procesamiento y la utilización final. La degradación tiene lugar especialmente cuando el material se expone a ciertas condiciones ambientales, tales como radiación de alta energía (por ejemplo, exposición a UV), cizallamiento mecánico y altas temperaturas. Además, el agua que contiene cloro también tiene efectos negativos sobre el polímero cuando se transporta en tuberías de polipropileno. Por estas razones, los polímeros presentan una vida útil reducida y propiedades de envejecimiento.

15 La degradación tiene lugar mediante un mecanismo con radicales y finalmente destruirá las propiedades del polímero. Las poliolefinas pasan por un proceso de envejecimiento. Habitualmente la etapa de iniciación del procedimiento de degradación es la pérdida de un átomo de hidrógeno de la cadena polimérica. Este radical libre polimérico (R\*) puede reaccionar con una molécula de oxígeno (O<sub>2</sub>) para formar un radical peroxi (ROO\*), el cual a su vez extraerá otro átomo de hidrógeno de otra cadena polimérica para formar un hidroperóxido (ROOH). El hidroperóxido puede dividirse en dos nuevos radicales libres (RO\*) y (\*OH), que continuarán propagando la reacción a otras moléculas de poliolefina.

20 En las poliolefinas el ataque de los radicales libres puede dar lugar a la escisión de la cadena. Una manera de interrumpir este proceso es añadir un antioxidante a la composición.

25 La solicitud de patente japonesa publicada JP 05-170932 da a conocer tuberías de polipropileno con fines de suministro de agua. Se da a conocer que mediante la adición de ciertos antioxidantes a diferentes tipos de polipropileno, puede incrementarse el tiempo de resistencia de estas tuberías.

30 El documento WO 03/064511 da a conocer diferentes tipos de antioxidantes para aumentar la vida útil de una tubería de poliolefina que está en contacto permanente con agua clorada, a saber un ácido graso epoxidado o un éster del mismo y/o un compuesto de organoestaño.

35 Sin embargo, todavía existe la necesidad de composiciones de polipropileno que presenten una vida útil prolongada y propiedades de envejecimiento mejoradas y de artículos fabricados a partir de las mismas.

40 Los documentos EP 2083042 y EP 2067798 se refieren a una composición de polipropileno beta nucleado que contiene pigmentos inorgánicos y un captador de ácidos utilizada para la fabricación de tuberías. Sin embargo, no dan a conocer pigmentos blancos ni están dirigidos a mejorar el tiempo de vida útil de las tuberías.

45 De este modo, el objetivo de la presente invención es dar a conocer una poliolefina que presenta una degradación minimizada durante el procesamiento y también durante la utilización final, dando lugar a un tiempo de vida útil y propiedades de envejecimiento mejoradas.

La presente invención se basa en el descubrimiento inventivo de que una poliolefina puede estabilizarse si la composición de poliolefina comprende un pigmento y un captador de ácidos.

50 Por lo tanto, la presente invención da a conocer la utilización de una mezcla de estabilización que comprende un agente de nucleación beta, un captador de ácidos y un pigmento blanco para la producción de una composición de polipropileno que tiene un tiempo antes de la rotura en una prueba en horno a 130°C, como mínimo, de 1000 horas después del almacenamiento en agua clorada con un contenido de cloro de 8 ppm y a una temperatura de 90°C durante 5 semanas.

55 De manera sorprendente, se ha encontrado que la estabilización mediante la combinación de un captador de ácidos y un pigmento da lugar a un tiempo de vida útil prolongado y propiedades de envejecimiento mejoradas. En particular, de manera sorprendente, se ha encontrado que la combinación del pigmento y el captador de ácidos muestra un efecto de estabilización sinérgico en los homopolímeros o copolímeros de propileno, en particular en homopolímeros o copolímeros de propileno que tienen una cantidad considerable cristalinidad beta.

60 Habitualmente, se evitan los pigmentos para todas las aplicaciones que requieren una estabilidad a la oxidación, ya que las composiciones resultantes que contienen pigmentos son a veces incluso más susceptibles a la fotodegradación y son más difíciles de estabilizar frente a la fotodegradación que los polímeros no pigmentados.

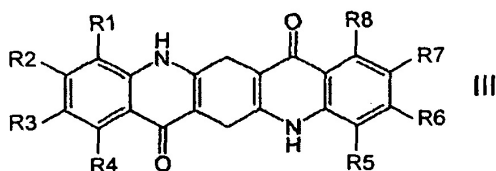
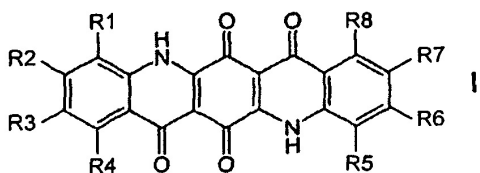
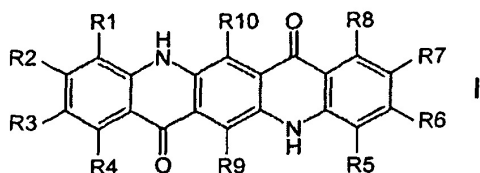
65 La composición de polipropileno también tiene la capacidad de procesamiento y las propiedades mecánicas necesarias para cumplir con los requisitos para tuberías de polímero para el transporte de fluidos, tales como la

resistencia a una presión elevada en combinación con buenas propiedades a largo plazo.

La estabilización combinada mediante los pigmentos y el captador de ácidos es particularmente eficaz cuando la resina base tiene cristalinidad beta. Los polímeros de propileno beta nucleados son polímeros de propileno isotácticos compuestos de cadenas en una conformación helicoidal  $3_1$  que tiene una microestructura interna de esferulitas de forma beta compuestas de una matriz radial de láminas apiladas en paralelo. La presencia de la forma beta se puede detectar a través de la utilización de calorimetría diferencial de barrido o dispersión de rayos X con ángulo grande.

La resina base de la composición de polipropileno, según la presente invención, tiene una cantidad de cristalinidad beta determinada mediante calorimetría diferencial de barrido, como mínimo, del 80%. De manera más preferente, la composición tiene una cantidad de cristalinidad beta, como mínimo, del 85%, de manera todavía más preferente, como mínimo, del 90%, de la manera más preferente, como mínimo, del 95%.

El beta-polipropileno se puede formar mediante la adición de agentes de nucleación beta al polipropileno fundido y la cristalización posterior. La cristalinidad beta se induce, de manera preferente, mediante un agente de nucleación beta, según, como mínimo, un compuesto de quinacridona de las fórmulas I a III



en el que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 son, de manera independiente, H, alquilo, halógeno, alcoxi o arilo; o, como mínimo, una sal de ácido dicarboxílico, como mínimo, de un metal alcalinotérreo o una mezcla de los mismos.

De manera preferente R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 son, de manera independiente, H, CH<sub>3</sub>, Cl, metoxi o fenilo.

Los compuestos de quinacridona más preferentes de fórmula I son quinacridona, dimetilquinacridona y dimetoxiquinacridona. Los compuestos de quinacridona más preferentes de fórmula II son quinacridonaquinona, un cristal mixto de 5,12-dihidro-quino(2,3b)acridina-7,14-diona con quino(2,3b)acridina-6,7,13,14-(5H,12H)-tetrona, tal como se describe en el documento EP-B0177961, y dimetoxiquinacridonaquinona. Los compuestos de quinacridona más preferentes de fórmula III son dihidroquinacridona, dimetoxidihidroquinacridona y dibenzodihidroquinacridona.

Las sales de ácido dicarboxílico de metales alcalinotérreos son, de manera más preferente, la sal de calcio del ácido pimélico y la sal de calcio del ácido subérico y mezclas de los mismos.

También se pueden utilizar mezclas de dichos agentes de nucleación.

De la manera más preferente, el agente de nucleación beta para inducir cristalinidad beta es oro cinquasia o la sal de calcio del ácido pimélico, habitualmente el oro cinquasia.

Entre los tipos de agentes de nucleación beta adecuados adicionales se encuentran:

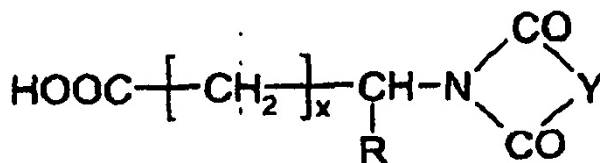
compuestos diamida del tipo derivado de ácido dicarboxílico a partir de cicloalquil C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> monoaminas o monoaminas aromáticas C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y ácidos dicarboxílicos alifáticos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalifáticos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>,

compuestos de diamida del tipo derivado de diamina a partir de ácidos cicloalquil C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> monocarboxílicos o ácidos monocarboxílicos aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y diaminas cicloalifáticas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o aromáticas C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>,

compuestos de diamida del tipo de derivado de aminoácido a partir de la reacción de amidación de alquil C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> aminoácidos, cicloalquil C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> aminoácidos o aril C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aminoácidos, cloruros de ácido alquil C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>

monocarboxílico, de ácido cicloalquil C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> monocarboxílico o de ácido monocarboxílico aromático C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y alquil C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> monoaminas, cicloalquil C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> monoaminas o monoaminas aromáticas C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>,

sales de metales alcalinotérreos e imidoácidos de la fórmula IV



en los que x = 1 a 4; R = H, -COOH, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, e Y = residuos aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> bivalentes sustituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, de manera preferente, sales de calcio de ftaloilglicina, hexahidroftaloilglicina, N-ftaloilalanina y/o N-4-metilftaloilglicina.

El agente de nucleación beta se puede disponer en una mezcla madre. La mezcla madre consiste, de manera preferente, en el agente de nucleación beta, una resina de polipropileno y una cera de poliolefina.

Un captador de ácido es un compuesto que es capaz de reaccionar con residuos ácidos de los ácidos de Brønsted que aparecen en la formación del polímero.

El captador de ácido es, de manera preferente, un óxido metálico o un hidroxicarbonato metálico o mezclas de los mismos.

De manera preferente, el captador de ácidos se selecciona del grupo de óxido de metal alcalinotérreo y/u óxido de metal de transición, o hidroxicarbonato de metal alcalinotérreo y/o hidroxicarbonato de metal del grupo del boro, o mezclas de los mismos. De manera más preferente, el captador de ácido es un óxido de metal alcalinotérreo o un hidroxicarbonato de magnesio-aluminio, o mezclas de los mismos. De manera todavía más preferente, el captador de ácidos es el óxido de magnesio o hidrotalcita o mezclas de los mismos. De la manera más preferente, el captador de ácidos es el óxido de magnesio o hidrotalcita sintética o mezclas de los mismos.

El captador de ácidos está presente, de manera preferente, en una cantidad del 0,01 al 1% en peso con respecto a la composición de propileno. De manera más preferente, el captador de ácidos está presente en una cantidad del 0,05 al 0,5% en peso, de la manera más preferente, del 0,05 al 0,2% en peso.

Debe entenderse que la cantidad de captador de ácidos se refiere a la cantidad total del compuesto respectivo independientemente de la capacidad de reaccionar con residuos de ácido de ácidos de Brønsted. Por ejemplo, cuando se utiliza óxido de magnesio como captador de ácidos, la cantidad en la composición se refiere al total de átomos de magnesio independientemente de la capacidad de reaccionar con otros ácidos.

El pigmento es, de manera preferente, un pigmento blanco. Un pigmento blanco es un pigmento que tiene un índice de refracción, como mínimo, de 1,8 cuando se mide según la norma ASTM D542 utilizando un refractómetro Abbé.

De manera todavía más preferente, el pigmento es dióxido de titanio (No. CAS 13463-67-7) en su forma natural de rutilo (índice de refracción 2,70), anatasa (índice de refracción 2,44) o brookita, o una forma sintética, tal como monoclinica, tetragonal u ortorrómbica, o una forma a alta presión, tal como la forma del tipo baddeleyita monoclinica o una forma del tipo alfa-PbO<sub>2</sub> ortorrómbica, o sulfuro de cinc o mezclas de los mismos. De la manera más preferente, el pigmento es la forma de rutilo del dióxido de titanio o sulfuro de zinc en su forma alfa (No. CAS 1314-98-3, índice de refracción 2,57).

El pigmento está presente normalmente en una cantidad del 0,1 al 3% en peso con respecto a la composición de propileno. De manera más preferente, el pigmento está presente en una cantidad del 0,2 al 1,5% en peso, de manera todavía más preferente, del 0,3 al 1% en peso, de la manera más preferente, del 0,4 al 0,7% en peso.

El pigmento blanco puede disponerse en una mezcla madre. La mezcla madre consiste, de manera preferente, en el pigmento blanco y polietileno o el pigmento blanco y polipropileno.

La composición de polipropileno de la presente invención tiene, de manera preferente, un MFR de 0,05 a 40 g/10 min a 230°C/2,16 kg, de manera más preferente, de 0,05 a 15 g/10 min a 230°C/2,16 kg, de manera más preferente, de 0,1 a 8 g/10 min a 230°C/2,16 kg, de la manera más preferente, de 0,2 a 5 g/10 min a 230°C/2,16 kg.

Además, la composición de polipropileno de la presente invención tiene, de manera preferente, una densidad de entre 900 y 940 kg/m<sup>3</sup>.

La resina base es, de manera preferente, un copolímero de propileno, estando el copolímero formado de propileno y, como mínimo, un comonómero seleccionado entre eteno y/o alfa-olefinas.

De manera preferente, la resina de base es un copolímero de propileno, en el que el comonómero del copolímero de propileno que forma la resina de base es, como mínimo, una alfa-olefina seleccionada entre alfa-olefinas C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>. De manera preferente, la resina de base comprende del 0,1 al 10% en peso de comonómero.

Debe entenderse que la cantidad de comonómero se refiere a la cantidad total de comonómero en la resina de base independientemente del número de comonómeros diferentes que se utilizan.

El copolímero de propileno que forma la resina de base puede ser un copolímero aleatorio de propileno o un copolímero de bloque de propileno, de manera preferente, un copolímero aleatorio de propileno.

En la primera realización, cuando la resina de base es un polímero de bloque de propileno que forma la resina de base, el polímero de bloque de propileno comprende, de manera preferente, del 0,1 al 10% en peso de comonómero. El copolímero de bloque de propileno comprende, de manera más preferente, del 3 al 9% en peso, de la manera más preferente, del 7 al 9% en peso de comonómero. El comonómero del copolímero de bloque de propileno es, de manera preferente, como mínimo, una alfa-olefina C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. De manera más preferente, el comonómero se selecciona entre eteno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Es particularmente preferente el eteno.

En la segunda y preferente realización, la resina de base es un copolímero aleatorio de propileno. En esta realización, el copolímero aleatorio de propileno comprende del 1 al 7% en peso de comonómero, de manera más preferente, comprende del 2 al 6% en peso, de la manera más preferente, comprende del 3 al 5% en peso de comonómero.

El comonómero del copolímero aleatorio de propileno es, de manera preferente, como mínimo, una alfa-olefina C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, de manera más preferente, el comonómero se selecciona entre eteno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Es particularmente preferente el eteno. El contenido de comonómero es, de manera preferente, de aproximadamente el 2% en peso al 10% en peso, de manera más preferente, de aproximadamente el 3% en peso al 7% en peso, y de la manera más preferente, de aproximadamente el 3,5% en peso al 4% en peso.

El homopolímero o el copolímero de propileno utilizados en la presente invención se pueden producir mediante un procedimiento de una etapa o de múltiples etapas de polimerización de propileno o de propileno y alfa-olefinas y/o eteno, tal como la polimerización en masa, la polimerización en fase gaseosa, la polimerización en suspensión, la polimerización en solución o combinaciones de las mismas, utilizando catalizadores convencionales. Un homopolímero o un copolímero se pueden fabricar en reactores de bucle, o bien, en una combinación de reactores de bucle y fase gaseosa. Estos procedimientos son bien conocidos para un experto en la materia.

Un catalizador adecuado para la polimerización del polímero de propileno es cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno que sea capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de 40 a 110°C ya una presión de 10 a 100 bar. Los catalizadores de Ziegler Natta, así como los catalizadores de metalloceno, son catalizadores adecuados.

Las composiciones de polipropileno obtenidas mediante la presente invención pueden contener también, de manera adicional, aditivos en un máximo del 20% en peso con respecto a la composición total.

En este caso, la composición de polipropileno de la presente invención comprende:

- i. una resina de base que comprende, como mínimo, un homopolímero o copolímero de propileno;
- ii. un captador de ácidos;
- iii. un pigmento; y
- iv. aditivos en una cantidad de hasta el 20% en peso con respecto a la composición total.

Un aditivo en la presente invención indicará cualquier compuesto seleccionado del grupo de compuestos poliméricos adicionales, pigmentos adicionales con índices de refracción por debajo de 1,8, cuando se miden según la norma ASTM D542 utilizando un refractómetro Abbé (es decir, pigmentos no blancos), tales como ftalocianina, estabilizantes, tales como antioxidantes, desactivadores de metales y estabilizantes UV, cargas, tales como arcilla, talco, mica, carbonato de calcio, esferas de vidrio, wollastonita, harina de madera y sulfuro de bario, adyuvantes de

procesamiento, agentes antiestáticos y sales metálicas de ácidos orgánicos.

De manera preferente, la cantidad de aditivos es de hasta el 10% en peso con respecto a la composición total.

5 Además, es preferente que la cantidad de pigmentos adicionales con índices de refracción por debajo de 1,8, cuando se miden según la norma ASTM D542 utilizando un refractómetro Abbé (es decir, pigmentos no blancos) sea de hasta el 2% en peso, de manera más preferente, de hasta el 1% en peso, de la manera más preferente, el 0,4% en peso con respecto a la composición total.

10 Habitualmente, la composición contiene, por ejemplo, del 0,01 al 2,5% en peso de estabilizantes y/o del 0,01 al 1% en peso de sales metálicas de ácidos orgánicos como componente (iv) con respecto a la composición total.

Los estabilizantes habituales son antioxidantes, desactivadores de metales y estabilizantes UV. Los estabilizantes UV habituales son absorbentes de UV y estabilizadores de aminas ligeras impedidas.

15 De manera preferente, el componente aditivo (iv) incluye, como mínimo, un antioxidante. Los antioxidantes preferentes son fenoles impedidos estéricamente o antioxidantes de base fósforo o mezclas de los mismos. Los fenoles impedidos estéricamente más preferentes son pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox 1010) [No. CAS 6683-19-8] y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)benceno (Irganox 1330) [No. CAS 1709-70-2]. El antioxidante de base fosforo más preferente es tris(2,4-di-*t*-butilfenil)fosfito (Irgafos 168) [No. CAS 31570-04-4]

20 El antioxidante está presente, de manera preferente, en una cantidad del 0,05 al 1,5% en peso con respecto a la composición de propileno.

25 De manera preferente, el componente aditivo (iv) incluye, como mínimo, una sal metálica de un ácido orgánico. De manera preferente, la sal metálica de un ácido orgánico se selecciona del grupo de sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de transición de un ácido orgánico. De manera más preferente, la sal metálica de un ácido orgánico se selecciona del grupo de estearato o lactato de metales alcalinos y/o alcalinotérreos y/o de transición. De manera más preferente, la sal metálica de un ácido orgánico se selecciona del grupo de estearato de calcio, estearato de sodio, estearato de zinc o dilactato de calcio. El más preferente es estearato de calcio.

30 La sal metálica de un ácido orgánico está presente, de manera preferente, en una cantidad del 0,01 al 0,1% en peso con respecto a la composición de polímero.

35 El tiempo de vida útil de las composiciones de polipropileno estabilizadas, según la presente invención, se mide mediante pruebas de envejecimiento, en particular, la prueba de envejecimiento en horno y la prueba del tiempo de inducción a la oxidación (OIT), después del almacenamiento en agua clorada.

40 La prueba de envejecimiento en horno y la prueba de OIT son pruebas de envejecimiento acelerado que se utilizan para predecir la estabilidad a largo plazo de los polímeros. De este modo, las pruebas son una evaluación cualitativa del nivel o grado de estabilización del material analizado. Las pruebas se pueden utilizar como una medida de control sensible para monitorizar el nivel de estabilización en resinas formuladas.

45 Una de las tensiones ambientales más importantes observadas en polímeros es la exposición a temperatura elevada en presencia de aire, también conocida como la degradación térmica-oxidativa. Para el envejecimiento en horno, se utilizan temperaturas elevadas de manera que tiene lugar la rotura en un plazo razonable de tiempo. La prueba de OIT está diseñada para acelerar la degradación térmica-oxidativa y, por tanto, la prueba requiere la presencia de oxígeno a temperaturas elevadas. El procedimiento de la prueba describe un procedimiento para la determinación del tiempo de inducción a la oxidación (OIT) de materiales poliméricos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

50 La composición de polipropileno, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un tiempo de inducción a la oxidación (OIT), determinado según la norma internacional ISO 11357-6:2002 (E), a 210°C, como mínimo, de 5 minutos, después del almacenamiento en agua clorada con un contenido de cloro de 8 ppm, y una temperatura de 90°C durante 5 semanas. De manera más preferente, el OIT a 210°C después del almacenamiento en agua clorada es de 10 minutos, de manera todavía más preferente, de 15 minutos y, de la manera más preferente, de hasta 30 minutos. En cambio, las composiciones de polipropileno no estabilizadas tienen un OIT a 210°C después del almacenamiento en agua clorada, habitualmente, de hasta 3 minutos. De este modo, las composiciones de polipropileno de la presente invención tienen un mayor OIT a 210°C en comparación con composiciones de polipropileno no estabilizadas después del almacenamiento en agua clorada.

55 Para determinar el tiempo de inducción a la oxidación según la norma internacional ISO 11357-6:2002 (E), el perfil de temperatura es el siguiente. La muestra de prueba moldeada por compresión se equilibra previamente con nitrógeno y, a continuación, se calienta a 20°C/min hasta 212°C manteniéndose a esta temperatura durante 5 min (estabilización isotérmica), cambiando a partir de entonces de nitrógeno a oxígeno. El flujo de gas para nitrógeno y

oxígeno es de 50 ml/min, cuando la medición se realiza en un aparato de DSC TA 2920 de TA Instruments.

5 Las muestras de prueba moldeadas por compresión se preparan tal como se describe en la sección 6 (c) de la norma internacional ISO 11357-6:2002 (E), mediante la cual las dimensiones se ajustan a 50 mm x 10 mm x 2 mm. El peso de las muestras de prueba se encuentra habitualmente en el intervalo de 13-16 mg.

Además, la composición de polipropileno, según la presente invención, presenta, de manera preferente, un tiempo hasta la rotura, determinado según la norma ISO 4577-1983:E-8-2, en una prueba de horno a 130°C, como mínimo, de 1.000 horas después del almacenamiento en agua clorada con un contenido de cloro de 8 ppm y una temperatura de 90°C durante 5 semanas cuando se determina sobre muestras de prueba moldeadas por compresión con unas dimensiones de 50 mm x 10 mm x 1 mm preparadas según la norma ISO1873/2. El tiempo hasta la rotura se determina mediante inspección visual (figuras 1 y 2) del deterioro de la superficie de la muestra de prueba (dimensiones de la muestra de prueba 50 mm x 10 mm x 1 mm). De manera más preferente, el tiempo antes de la rotura en la prueba de horno a 130°C después del almacenamiento en agua clorada es de 2000 horas, de manera todavía más preferente, de 3000 horas y, de la manera más preferente, de hasta 5000 horas. En cambio, las composiciones de polipropileno no estabilizadas presentan un tiempo antes de la rotura en una prueba de horno a 130°C después del almacenamiento en agua clorada, habitualmente, de hasta 180 horas. De este modo, las composiciones de polipropileno de la presente invención presentan un mayor tiempo antes de la rotura en una prueba de horno a 130°C en comparación con composiciones de polipropileno no estabilizadas después del almacenamiento en agua clorada.

La composición de propileno se prepara, de manera preferente, mediante la mezcla en estado fundido (por ejemplo, mezcla en cilindro caliente, extrusión de doble husillo) de la resina de base con componentes que comprenden agentes de nucleación beta, captadores de ácidos y pigmentos a temperaturas desde 175 hasta 250°C. La composición de polipropileno se extruye a continuación a través de uno o más troqueles circulares y se granula inmediatamente mediante granulación bajo el agua o se solidifica como una o más hebras y se granula.

Una aplicación preferente para la composición de polipropileno obtenida mediante la utilización de la presente invención es la fabricación de tuberías con un mayor tiempo de vida útil para el transporte de agua que contiene cloro. De este modo, de manera preferente, un artículo es una tubería. La composición obtenida mediante la presente invención también es adecuada para el moldeo por extrusión, inyección o compresión.

El término "tubería", tal como se utiliza en el presente documento, pretende abarcar tuberías en el sentido más amplio, incluyendo partes complementarias, tales como accesorios, válvulas y todas las partes que son habitualmente necesarias, por ejemplo, para un sistema de tuberías de agua. Las tuberías también abarcan tuberías de una capa y multicapas, en las que, por ejemplo, una o más de las capas es una capa de metal y tuberías que pueden incluir una capa adhesiva. También son posibles otras construcciones de tuberías, por ejemplo, tuberías corrugadas, tuberías de doble pared con o sin secciones huecas.

Las tuberías se fabrican mediante, en primer lugar, la plastificación de la composición de polímero de propileno en un extrusor a temperaturas en el intervalo de 200 a 250°C y, a continuación, su extrusión a través de un troquel anular y su enfriamiento. Los extrusores para fabricar las tuberías pueden ser extrusores de un solo husillo con una relación L/D de 20 a 40 o extrusores de doble husillo o cascadas de extrusores de extrusores de homogenización (un solo husillo o doble husillo). De manera opcional, se puede utilizar adicionalmente una bomba de masa fundida y/o un mezclador estático entre el extrusor y la cabeza del troquel anular. Son posibles troqueles en forma de anillo con diámetros que varían desde aproximadamente 16 a 2000 mm e incluso superior. La masa fundida procedente del extrusor se distribuye en primer lugar sobre una sección transversal angular a través de orificios dispuestos de manera cónica y, a continuación, se alimenta a la combinación de núcleo/troquel a través de un distribuidor de bobina o malla. Si es necesario, antes de la salida del troquel se pueden instalar de manera adicional anillos limitadores u otros elementos estructurales para asegurar un flujo de masa fundida uniforme. Después de salir del troquel anular, la tubería se toma sobre un mandril de calibración, normalmente acompañado por el enfriamiento de la tubería mediante enfriamiento con aire y/o enfriamiento con agua, de manera opcional también con enfriamiento interno con agua. Las formas preferentes de fabricación de tuberías de polipropileno  $\beta$ -nucleado se dan a conocer en el documento EP-A-1 887 934.

Los accesorios y válvulas se fabrican mediante moldeo por inyección. Las máquinas de moldeo por inyección con zonas de inyección se utilizan con husillos de tres zonas con una longitud de husillo de 18 a 24 D. Las temperaturas de masa preferentes para la masa fundida son de 240 a 270°C y las temperaturas para el molde de inyección de 220 a 250°C.

**Procedimientos de medición:**

**Índice de fluidez**

65 El índice de fluidez se mide según la norma ISO 1133, a 230°C y 2,16 kg de carga (MFR<sub>2,16</sub> kg/230°C) para

polipropileno y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto más elevado es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero.

#### 5 **Contenido de comonomero**

El contenido de comonomero (porcentaje en peso) se determina de una manera conocida basada en mediciones de FTIR, calibrada con RMN C<sub>13</sub>.

#### 10 **Densidad**

La densidad se mide según la norma ISO 1183 sobre muestras moldeadas por compresión preparadas según la norma ISO 1873-2.

#### 15 **Cristalinidad beta**

La presencia de la forma beta se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La DSC se realizó según la norma ISO 3146/parte 3/procedimiento C2 con una velocidad de barrido de 10°/min. La cantidad de modificación beta se calculó a partir del segundo calor mediante la siguiente fórmula:

20  $\text{área beta}/(\text{área alfa} + \text{área beta})$

25 "Segundo calor" significa que la muestra se calienta según la norma ISO 3146/parte 3/procedimiento C2 una primera vez y a continuación se enfría hasta temperatura ambiente a una velocidad de 20°C/min. La muestra se calienta, a continuación, una segunda vez, también según la norma ISO 3146/parte 3/procedimiento C2. Este segundo calor es relevante para la medición y el cálculo.

30 Durante el primer calor, se destruye todo el historial térmico de la muestra que da lugar a diferentes estructuras cristalinas, lo cual normalmente proviene de diferentes condiciones y/o procedimientos de procesamiento. Utilizando el segundo calor para la determinación de la cristalinidad beta, es posible comparar las muestras independientemente de la forma en que se fabricaron originalmente las muestras.

#### **Índice de refracción**

35 El índice de refracción de los pigmentos se mide según la norma ASTM D542 utilizando un refractómetro Abbé a 25°C.

#### **Propiedades del tiempo de vida útil**

40 Las propiedades del tiempo de vida útil de las composiciones de polipropileno se pueden analizar mediante dos mediciones diferentes del tiempo de vida útil. Por lo tanto, las composiciones de polipropileno se almacenaron en agua clorada en la que el nivel de cloro promedio era de 8 ppm a una temperatura promedio de 90°C durante 5 semanas. Posteriormente, se midió el tiempo antes de la rotura/tiempo de inducción a la oxidación de las composiciones, según:

#### 45 **Determinación de la estabilidad a la oxidación térmica en aire – procedimiento del horno**

Procedimiento según la norma internacional ISO 4577-1983 (E) que se incorpora por referencia con el presente documento - Aparato utilizado: VTU 60/60 de Vötsch.

#### 50 **Determinación del tiempo de inducción a la oxidación con calorimetría diferencial de barrido**

Norma internacional ISO 11357-6:2002 (E) que se incorpora por referencia con el presente documento.

#### **Ejemplos**

55 Resina de base:

60 La resina de base utilizada es un copolímero aleatorio de propileno-etileno con un MFR<sub>2,16 kg/230°C</sub> de 0,25 g/10 min, un contenido de eteno del 3,5% en peso y una densidad de 0,905 g/cm<sup>3</sup>, que está disponible comercialmente por Borealis Technology Oy.

Composiciones:

65 Para todos los ejemplos, la resina de base se mezcló con estearato de calcio al 0,07% en peso, Irgafos 168 al 0,1% en peso, Irganox 1010 al 0,2% en peso e Irganox 1330 al 0,5% en peso.



Además, también se añadieron los compuestos mostrados en la tabla 1 y las mezclas resultantes se granularon en una línea de combinación convencional de doble husillo para la preparación de los ejemplos comparativos 1 a 3 (EC1-EC3), así como para la preparación de los ejemplos de la presente invención 1 y 2 (EI1 y EI2). Los valores se indican en porcentaje en peso.

5 Los ejemplos comparativos EC1 y EC2 contienen todos pigmentos blancos, ya sea sulfuro de zinc o dióxido de titanio, pero ningún agente de nucleación beta ni tampoco captador de ácidos.

10 El ejemplo comparativo EC3 contiene el captador de ácidos hidrotalcita sintética y el agente de nucleación beta oro cinquasia dispuesto en una mezcla madre (MB), pero sin pigmento blanco. La mezcla madre de oro cinquasia (CQ MB) consiste en el 0,25% en peso de oro cinquasia (Quinaquidrona de No. CAS 1503-48-6), el 70% en peso de resina de polipropileno comercial de Borealis (HD120MO de No. CAS 9003-07-0), y el 29,75% en peso de una cera de poliolefina de No. CAS 25085-53-4. De este modo, la concentración final del agente de nucleación beta oro cinquasia en la composición es de 50 ppm.

15 Los ejemplos de la presente invención EI1 y EI2 contienen el agente de nucleación beta oro cinquasia dispuesto en una mezcla madre (CQ MB), un captador de ácidos y el pigmento blanco sulfuro de zinc dispuesto en una mezcla madre (MB de sulfuro de zinc). La mezcla madre de sulfuro de zinc consiste en el 75% en peso de sulfuro de zinc de No. CAS 1314-98-3 con un índice de refracción de 2,57, y el 25% en peso de polietileno de No. CAS 9002-88-4. De este modo, la concentración final de sulfuro de zinc en los ejemplos de la presente invención EI1 y EI2, así como en los ejemplos comparativos EC1-EC3 es del 0,5% en peso. De manera más particular, la composición de la presente invención de EI1 contiene el captador de ácidos hidrotalcita sintética, la composición de la presente invención de EI2 contiene el captador de ácidos óxido de magnesio.

25 Irganox 168 es tris(2,4-di-*t*-butilfenil)fosfito. (No. CAS 31570-04-4)  
 Irganox 1010 es pentaeritritil-tetrakis(3-(3',5'-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionato. (No. CAS 6683-19-8)  
 Irganox 1330 es 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)benzeno. (No. CAS 1709-70-2)  
 Hidrotalcita sintética es Mg<sub>4,5</sub> Al<sub>2</sub> (OH)<sub>13</sub> (CO<sub>3</sub>) 3,5H<sub>2</sub>O (hidroxicarbonato de magnesio-aluminio sintético). (No. CAS 11097-59-9)  
 30 Pigmento Azul 15:3 (ftalocianina de cobre azul). (No. CAS 147-14-8)

Tabla 1:

		EC1	EC2	EC3	EI1	EI2
Pigmento	Sulfuro de zinc	0,5				
	MB de sulfuro de zinc				0,7	0,7
	Dióxido de titanio		0,5			
Pigmento adicional	Pigmento azul 15:3	0,1	0,1			
Captador de ácidos	Hidrotalcita sintética			0,1	0,1	
	Óxido de magnesio					0,1
Agente de nucleación beta	MB de CQ*			2	2	2

\*Mezcla madre de oro cinquasia

35 Los tiempos antes de la rotura de las muestras de prueba fabricadas a partir de composiciones de polipropileno según los ejemplos después del almacenamiento en agua clorada, tal como se describió anteriormente, se muestran en la tabla 2.

Tabla 2:

	EC1	EC2	EC3	EI1	EI2
OIT [min]	3	2	16	27	16
%	18,8%	12,5%	100%	168,8%	100%
Prueba de horno [h]	178	178	3408	4920	4440
%	5,2%	5,2%	100%	144,4%	130,3%

40 Los ejemplos comparativos 1 y 2 muestran el tiempo de vida útil antes de la rotura de una composición de polipropileno que comprende un pigmento.

Las composiciones de polipropileno de los ejemplos 3 a 5 muestran un aumento del tiempo antes de la rotura

después del almacenamiento en agua clorada en ambas pruebas. De manera más particular, la composición del ejemplo comparativo 3 que comprende un agente de nucleación beta y un captador de ácidos muestra un mayor tiempo antes de la rotura en ambas pruebas en comparación con una composición de polipropileno que comprende un pigmento.

- 5 Además, una composición de polipropileno, según los ejemplos de la invención 4 y 5, que comprende polipropileno beta-nucleado, un captador de ácidos y un pigmento muestra un tiempo incluso superior antes de la rotura que las otras dos composiciones.
- 10 Este resultado muestra que la combinación de agentes de nucleación beta, captadores de ácidos y pigmentos blancos en una composición de propileno, según la presente invención, aumenta el tiempo de vida útil de polímeros de propileno. De este modo, la mezcla estabilizante que comprende un agente de nucleación beta, un captador de ácidos y un pigmento muestra un efecto sinérgico sobre el tiempo de vida útil de una composición de polipropileno.

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de una mezcla estabilizante que comprende un agente de nucleación beta, un captador de ácidos y un pigmento blanco para la fabricación de una composición de polipropileno que tiene un tiempo antes de la rotura en una prueba de horno a 130°C, como mínimo, de 1000 horas después del almacenamiento en agua clorada con un contenido de cloro de 8 ppm y a una temperatura de 90°C durante 5 semanas, según la norma ISO 4577-1983:E-8-2,

en la que la composición de polipropileno comprende

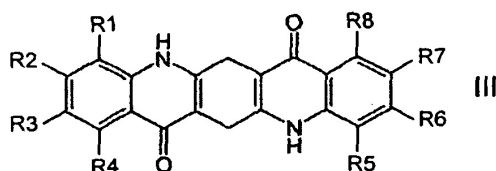
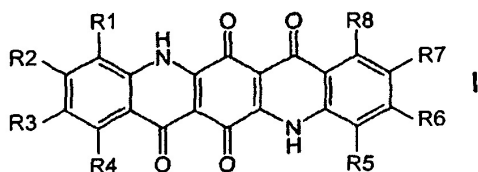
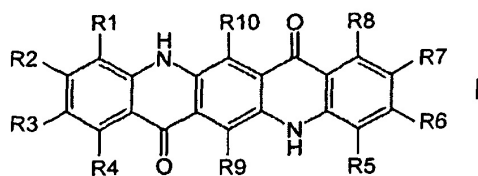
(i) una resina de base que comprende, como mínimo, un homopolímero o un copolímero de propileno, en la que la resina base tiene una cantidad de cristalinidad beta determinada mediante calorimetría diferencial de barrido, como mínimo, del 80% según la norma ISO 3146/parte 3/procedimiento C2 con una velocidad de barrido de 10<sup>0</sup>/min;

(ii) un captador de ácidos;

(iii) un pigmento blanco; y

(iv) aditivos en una cantidad de hasta el 20% en peso con respecto a la composición total.

2. Utilización, según la reivindicación 1, en la que la cristalinidad beta está inducida por un agente de nucleación beta según, como mínimo, un compuesto de quinacridona de las fórmulas I a III



en el que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9 y R10 son, de manera independiente, H, alquilo, halógeno, alcoxi o arilo;

o, como mínimo, una sal de ácido dicarboxílico, como mínimo, de un metal alcalinotérreo o una mezcla de los mismos.

3. Utilización, según la reivindicación 1 ó 2, en la que el captador de ácidos es un óxido metálico o un hidroxicarbonato metálico o mezclas de los mismos.

4. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el captador de ácidos está presente en una cantidad del 0,01 al 1,0% en peso con respecto a la composición de propileno.

5. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el pigmento blanco está presente en una cantidad del 0,1 al 3% en peso con respecto a la composición de propileno.

6. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polipropileno tiene un MFR<sub>2,16 kg/230°C</sub> de 0,05 a 40 g/10 min medido según la norma ISO 1133.

7. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina de base es un copolímero de propileno, en el que el comonómero del copolímero de propileno que forma la resina de base es, como mínimo, una alfa-olefina seleccionada entre alfa-olefinas C<sub>2</sub>, y C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>.

8. Utilización, según la reivindicación 7, en la que la resina de base comprende del 0,1 al 10% en peso de comonomero.
- 5 9. Utilización, según la reivindicación 7 u 8, en el que la resina de base es un copolímero aleatorio de propileno.
10. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la fabricación de una composición que tiene un tiempo de inducción a la oxidación, determinada según la norma ISO 11357-6:2002(E), a 210°C, como mínimo, de 5 minutos después del almacenamiento en agua clorada con un contenido de cloro de 8 ppm y a una temperatura de 90°C durante 5 semanas cuando se determina sobre una muestra de prueba moldeada por compresión.
- 10