(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 584 004**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/18 (2006.01)
C08K 5/3437 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2010 E 10725963 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2424932**

(54) Título: **Composición polimérica termoplástica de moldeado con mayor resistencia a la degradación termo-oxidativa y uso de dicha composición para la producción de tuberías**

(30) Prioridad:

29.04.2009 DE 102009019110
05.06.2009 US 217924 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2016

(73) Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)
Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE

(72) Inventor/es:

VOGT, HEINZ y
NITZ, HANSJÖRG

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 584 004 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 polimérica termoplástica de moldeado con mayor resistencia a la degradación termo-oxidativa y uso de dicha composición para la producción de tuberías

La presente invención se refiere a un proceso para mejorar la resistencia a la degradación termo-oxidativa de las tuberías que están en contacto prolongado con líquidos que contienen desinfectantes con acción oxidante.
El moldeado de composiciones de polietileno (PE), polipropileno (PP) y polibuteno-1 (PB-1) se ha utilizado durante muchos años en la producción de tuberías de plástico para la distribución de agua fría y caliente en edificios (véase EP 739 937).

Si bien las tuberías compuestas de los plásticos indicados tienen, en efecto, muy buena resistencia al agua, se ha encontrado que su vida útil es muy limitada si entran en contacto con los desinfectantes convencionales que a menudo se añaden al agua por razones de higiene. De hecho, en general se añaden pequeñas cantidades de sustancias con acción oxidante, como gas de cloro, hipoclorito de sodio (solución blanqueadora de cloro), hipoclorito de calcio o dióxido de cloro como desinfectante al agua potable municipal, y ocasionalmente también se utiliza peróxido de hidrógeno (H_2O_2) u ozono (O_3).

Las tuberías pueden ser de polietileno reticulado o no reticulado. La reticulación puede derivar de los procesos de reticulación convencionales que se utilizan industrialmente por medio de peróxidos orgánicos, ésteres de vinilsilano injertados o por medio de radiación de alta energía (radiación γ o β).

El objeto de la presente invención es, por consiguiente, proporcionar un nuevo proceso para mejorar la resistencia a la degradación termo-oxidativa de las tuberías que están en contacto prolongado con líquidos que contienen desinfectantes con acción oxidante por la extrusión de una composición de moldeado a base de PE, PP o PB-1, que a la vez que mantiene una buena procesabilidad en las tuberías con respecto a su uso para el agua potable que contiene desinfectantes con acción oxidante, exhibe una mayor resistencia, en particular, durante un período prolongado de tiempo.

Este objeto se consigue mediante la extrusión de una composición de moldeado de poliolefina, cuya característica particular debería ser la de contener una poliolefina termoplástica y una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, calculada sobre el peso total de la composición de moldeado de una amina aromática, que se encuentra en estado líquido a presión estándar y en el intervalo de temperatura de 0 a 30°C.

La solicitud de patente WO 03/064511 ya ha divulgado una poliolefina, como PE o PP, que, con el fin de mejorar su resistencia al cloro, contiene una combinación de estabilizadores de un compuesto organoestánnico y sustancias que contienen NH.

La solicitud de patente DE1162556 divulga composiciones de moldeado a base de poliolefinas y estabilizadas con una mezcla de éster de ácido tiodipropiónico y amina sustituida con fenilo.

La composición de moldeado de conformidad con la invención difiere de la técnica anterior en la selección de aminas líquidas específicas de entre los muchos compuestos amino conocidos. Dichas aminas líquidas específicas, incluso en ausencia de compuestos de estaño hasta ahora considerados necesarios, sorprendentemente imparte una buena resistencia a las tuberías hechas de la composición de moldeado contra la acción oxidante de los desinfectantes en el agua durante un período prolongado de tiempo.

La 6-etoxi-2,2, 4-trimetil-1,2-dihidroquinolina y la dimetilfenilendiamina han demostrado ser aminas aromáticas particularmente adecuadas. Las cantidades preferidas en las que se utilizan estas aminas aromáticas oscilan entre 0,01 y 0,5% en peso, más preferiblemente entre 0,1 y 0,3% en peso.

En una realización particular de la invención, también se pueden añadir otros estabilizadores de tipo convencional, como IRGANOX 1010 o IRGAPHOS 168, a la composición de moldeado. El nombre químico del Irganox 1010 es ácido 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilprpiónico) y el del Irgaphos 168 es tris(2,4-di-tec-butilfenil)fosfito.

La cantidad en la que los estabilizadores adicionales pueden estar presentes en las composiciones de moldeado de conformidad con la invención es variable y oscila entre 0,1 y 5% en peso, calculada sobre el peso total de la composición de moldeado.

Las poliolefinas termoplásticas que son particularmente adecuadas de conformidad con la invención son PE, PP y PB-I o copolímeros de olefinas con 2, 3 o 4 átomos de C o con otros monómeros olefínicos con 5 a 10 átomos de C, que se pueden procesar fácilmente en tuberías por extrusión.

Las composiciones de moldeado de PE de conformidad con la invención tienen, por ejemplo, una densidad a una temperatura de 23°C en el intervalo de 0,93 a 0,965 g/cm3 y un índice de fusión $MI_{190/5}$ en el intervalo de 0,1 a 2 g/10 min. Dichas composiciones de moldeado de polietileno se producen por polimerización de etileno o copolimerización

de etileno junto con otros comonómeros olefínicos en presencia de catalizadores adecuados, como catalizadores de Ziegler o Phillips o también catalizadores de metaloceno en suspensión o en la fase gaseosa, y también se conocen con el nombre de polietileno de baja presión o HDPE.

Las composiciones de moldeado de PP de conformidad con la invención pueden ser, por ejemplo, homopolímeros de alto peso molecular, copolímeros aleatorios o copolímeros de bloque con un índice de fusión de $MI_{230/5}$ en el intervalo de 0,1 a 2 g/10 min.

Las composiciones de moldeado a base de PB-1 de conformidad con la invención pueden ser, por ejemplo, homopolímeros o copolímeros con un índice de fusión de $MI_{190/2,16}$ en el intervalo de 0,1 a 1g/10 min y una densidad a una temperatura de 23°C en el intervalo de 0,92 a 0,95 g/cm^3.

Además de la poliolefina termoplástica, la composición de moldeado de conformidad con la invención puede contener otros aditivos. Estos aditivos son, preferiblemente, estabilizadores de calor y de procesamiento, antioxidantes, absorbentes de UV, estabilizadores de la luz, desactivadores de metales, compuestos de barrido de peroxi, peróxidos orgánicos, coestabilizadores básicos en cantidades de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0 a 5% en peso, así como negro de humo, rellenos, pigmentos o combinaciones de estos en cantidades totales de 0 a 30% en peso, calculado sobre el peso total de la mezcla.

La resistencia a la degradación termo-oxidativa, que es suficientemente buena para los fines de la presente invención, se expresa mediante el valor OIT (Tiempo de Inducción de Oxidación), que se determina a una temperatura de 200°C y debe estar en el rango de 10 a 20 min, preferiblemente entre 12 y 17 min.

Realizaciones ejemplares

Se combinó un polvo de PE de densidad media y peso molecular alto con una densidad de 0,946 g/cm^3 y un índice de flujo de fusión de $MI_{190/5}$ de 0,3 g/10 min, medido de conformidad con ISO 1133, con diversas formulaciones de aditivos y se granuló en un extrusor ZSK 53 de Coperion, Werner & Pfleiderer GmbH & Co KG a una temperatura de fusión de 220°C. Los gránulos se convirtieron posteriormente en hojas y se cortaron en tiras de 2 cm ancho. Las tiras se dejaron reposar durante un período de 200 horas en una solución acuosa que contenía 20 ppm de dióxido de cloro a una temperatura de 6O°C y un valor de pH de 6,5.

Se midieron la viscosidad intrínseca iV en relación con DIN ISO 1628 en unidades de dl/g y el valor de OIT (Tiempo de Inducción a la Oxidación) en relación con DIN EN 728 a 200°C, correspondiente a la norma ASTM-D 3895, en unidades de minutos en los materiales de inicio y en las muestras dejadas en reposo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Aditivo	Cantidad en %	Estado de la materia a 25°C	iV en dl/g antes/después	OIT (200°C) [min]
1	Comparación, muestra en blanco	----	----	3,2/2,4	< 1
2	ETDC" de conformidad con la invención	0,2	líquido	3,2/3,2	15
3	Urea, comparación	0,2	sólido	3,2/3,0	5
4	Chimasorb 944 - comparación	0,2	sólido	3,2/2,6	< 1
5	Naugard XL-1 - comparación	0,2	sólido	3,2/2,9	6
6	MD 1024 - comparación	0,2	sólido	3,2/2,9	5
7	DMPD[2)] de conformidad con la invención	0,2	líquido	3,2/3,2	14
8	Irganox 1010 plus ETDC de conformidad con la invención	0,1 plus 0,1	líquido	3,2/3,2	15

9	Irgaphos 168 plus DMPD de conformidad con la invención	0,1 plus 0,1	líquido	3,2/3,2	14

[1)] ETDC = 6-etoxi-2, 2, 4-trimetil-l, 2-dihidroquinolina
[2)] DMPD = N,N-dimetil-p-fenil- diamina

Los ejemplos de realización descritos anteriormente revelan claramente que se consiguen mejores resultados en la estabilización de la matriz del polímero frente a la degradación termo-oxidativa cuando se utilizan las aminas líquidas de los Ejemplos 2 y 7.

Los Ejemplos Comparativos revelan claramente que los compuestos amino que se encuentran en un estado sólido de la materia en condiciones estándar solo son capaces de hacer una contribución sustancialmente inferior a la estabilización y, por esta razón, son menos adecuados para los fines de la estabilización deseada de conformidad con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la mejora de la resistencia a la degradación termo-oxidativa de tuberías de poliolefinas termoplásticas que están en contacto prolongado con líquidos que contienen desinfectantes con acción oxidante, que se caracteriza por que los tubos se producen por la extrusión de una composición de moldeado poliolefínica, que comprende al menos una poliolefina termoplástica y, además, una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, calculado sobre el peso de la poliolefina termoplástica, de una amina aromática líquida a presión normal y a temperaturas de entre 0 y 30°C.

2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por que la composición de moldeado poliolefínica comprende, como amina aromática, 6-etoxi-2, 2, 4-trimetil-1,2-dihidroquinolina o dimetilfenilenodiamina.

3. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que la composición de moldeado poliolefínica contiene la amina aromática en una cantidad que oscila entre 0,01 y 0,5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,3% en peso.

4. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la composición de moldeado poliolefínica comprende, como poliolefina termoplástica, polietileno o polipropileno o copolímeros de etileno y propileno o copolímeros de etileno o propileno con otros monómeros olefínicamente insaturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono.

5. El uso de tuberías producidas a partir del procedimiento de conformidad con una o más de las reivindicaciones 1 a 5 para transportar agua potable.