

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 907**

51 Int. Cl.:

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/18 (2006.01)

B32B 13/12 (2006.01)

C09K 15/08 (2006.01)

F16L 58/10 (2006.01)

B32B 15/085 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2012 PCT/EP2012/063185**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13004797**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2012 E 12732660 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2729232**

54 Título: **Captura de CO₂ en una columna de absorción de polipropileno que comprende un antioxidante**

30 Prioridad:

05.07.2011 NO 20110971

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

23.05.2018

73 Titular/es:

**AKER ENGINEERING & TECHNOLOGY AS
(100.0%)
P.O. Box 222
1326 Lysaker, NO**

72 Inventor/es:

**JAMTVEDT, SVEIN;
ØYSÆD, HARRY;
GJERP, JOHN OLE y
FORSBERG, FRANK HENNING**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 668 907 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

Captura de CO₂ en una columna de absorción de polipropileno que comprende un antioxidante

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para capturar gases ácidos, por ejemplo CO₂, usando una columna de absorción cubierta al menos parcialmente con polipropileno, y al uso de una composición específica de polipropileno para la fabricación de una columna de absorción.

Antecedentes de la técnica

- 10 La combustión continuamente creciente de combustibles fósiles, tales como carbón, gas natural y petróleo, ha dado como resultado un drástico aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera. Existe una evidencia abrumadora de que el efecto invernadero está causado al menos en parte por este aumento de la concentración de CO₂ y que esto ya ha contribuido a los cambios climáticos que se han producido en las últimas décadas. De acuerdo con los modelos de simulación, se sospecha que produce cambios adicionales y potencialmente más drásticos en el clima en el futuro.

- 15 Como resultado, científicos, ecologistas y políticos de todo el mundo están impulsando iniciativas para reducir la cantidad de CO₂ descargado en la atmósfera mediante la combustión de combustibles fósiles. Un enfoque que se está adoptando es capturar CO₂ (es decir, evitar la liberación de CO₂) de los gases de escape, por ejemplo de las centrales térmicas, antes de que se liberen a la atmósfera. El CO₂ capturado se puede inyectar en formaciones subterráneas tales como acuíferos, pozos de petróleo para una mejor recuperación de petróleo o en pozos de gas agotados para su deposición, ya que los ensayos indican que el CO₂ permanece en la formación subterránea durante miles de años y no se libera de nuevo a la atmósfera.

- 20 Los procedimientos de captura de CO₂ más habituales se basan en la mezcla de gases que contienen CO₂ que se está introduciendo, a contracorriente, a un absorbente acuoso en una columna de absorbente. El gas que sale de la columna de absorbente tiene escasez de CO₂. El CO₂ abandona la columna de absorbente junto con el absorbente. Por lo general, el absorbente se regenera posteriormente en una columna regeneradora y vuelve a la columna de absorbente. El CO₂ separado del absorbente se envía para su almacenamiento, por ejemplo en una formación subterránea.

En procedimientos de captura de carbono se utilizan varios tipos de absorbentes acuosos incluyendo aminas, carbonatos y sales de aminoácido.

- 30 Sin embargo los absorbentes preferentes en la actualidad para su uso en estos procedimientos son soluciones acuosas de diferentes aminas. Las aminas usadas para la captura de CO₂, y también los fluidos usados para control de emisiones y tratamiento de gases de combustión, sin embargo, interactúan con varios de los materiales más comúnmente usados en la construcción de equipos que se usando en el procedimiento de captura de CO₂. Por ejemplo, las aminas pueden causar corrosión o degradación del material del equipo, en particular las columnas, sus inserciones y tuberías en las que las aminas están presentes en cantidades significativas y a temperaturas relativamente altas.

- 35 Los materiales de poliolefina, por ejemplo polipropileno y polietileno, son generalmente muy resistentes frente a las aminas a temperaturas bajas y moderadas, y se pueden usar en contacto con aminas, ya sea solos o como revestimientos sobre sustratos menos resistentes por ejemplo de acero, hormigón, o materiales compuestos. Para su aplicación en plantas de captura de CO₂, el periodo de tiempo útil requerido de un revestimiento es de más de 30 años a temperaturas de hasta 80 °C y en solución en amina (por ejemplo, un 30 % de monoetanolamina (MEA) en agua o concentraciones similares de otras aminas o mezclas de aminas).

- 40 El documento EP 0657684 A (KERAMCHEMIE GMBH) del 14.06.1995 describe parte de construcción de plantas químicas en la que se proporciona un revestimiento en superficies metálicas como revestimiento para corrosión, en la que el revestimiento tiene una estructura en capas que comprende una capa de resina interna fijada a un cuerpo metálico de soporte, y en la que la capa interna está protegida por una o más capas externas, de las cuales la capa externa es una capa de caucho no difusiva.

- 45 El documento DE 2105859 A (FRACTIONATION RESEARCH LTD) del 07.10.1971 se refiere a elementos de construcción para plantas de procesamiento químico fabricadas con polipropileno de alta temperatura sin ningún tipo de compuestos orgánicos metálicos al menos en la capa superficial. Se dice que dichos elementos de construcción son resistentes al agua y a muchos productos químicos.

50 El documento DE 3820434 A (LINDE AG) del 21.12.1989 se refiere a una columna de absorción que tiene un embalaje que comprende elementos de embalaje fabricados con polímeros tales como polipropileno o polietileno. No se dice nada sobre la naturaleza de los polímeros, o su uso como revestimiento.

El documento DE 102009013757 A (LINDE AG) del 29.09.2010 describe una columna de absorción para captura de CO₂ que incluye un embalaje de material sintético, tal como plástico. No se descubre nada sobre la naturaleza del material sintético.

- 5 El documento US 2006/0156923 A (BASF AG) del 20.07.2006 desvela la idea de usar un revestimiento de polipropileno en una columna de lavado inerte para desacidificar gases ácidos. Además, MOSER, Peter, y col. Material Testing for Future Commercial Post-Combustion Capture Plants -. Energy Procedia. Sept 2010, vol. 4, p. 1317-1322, someten a ensayo el rendimiento de un módulo de hormigón revestido con polipropileno en una línea de flujo que devuelve absorbente a una columna de absorción. Sin embargo, no se desvelan detalles sobre la naturaleza del polipropileno en ninguna publicación.
- 10 MULLER, Wemer W., y col. Antioxidant depletion and oit values of high impact PP strands. Chinese Journal of Polymer Science. 2009, vol. 27, no.3, p. 435-445, se refiere a un estudio de agotamiento de diferentes antioxidantes en polipropileno (PP) durante la inmersión en agua, y la inversión de agua combinada con envejecimiento en horno de aire. Sin embargo, no se a invenciones de los efectos de las soluciones acuosas tales como, o de forma más específicas soluciones de amina acuosas usadas como absorbentes de CO₂ en los antioxidantes, o en el PP que
- 15 incluye los antioxidantes. GEERTZ Y COL: "Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by IR microscopy", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, vol. 94, n.º 7 (01.07.2009) desvela tuberías de polipropileno que comprenden Irganox 1010 e Irganox 1330 (véase § 2.1 y tabla 1, composiciones de PP2). Estas tuberías se someten a ensayo para estabilidad en diferentes condiciones. Su uso en absorción de gases ácidos no se menciona.
- 20 Por último, también se conoce el uso de columnas de absorción de polipropileno en plantas usando soluciones de amina acuosas Para la captura de gases ácidos tales como CO₂, véase por ejemplo el documento WO-A2-2004/108244 (p. 5 l.5-22). Sin embargo este documento no se ocupa de los problemas de corrosión.

Los requisitos para la duración de vida, o durabilidad, de los elementos de construcción en contacto con soluciones de amina acuosas en una planta para captura de CO₂, tales como columnas, tanques, tuberías, embalajes, etc, es de 30 años. El agotamiento de los antioxidantes usados para estabilizar las poliolefinas en exposición para las condiciones de funcionamiento a las que se expone el elemento de construcción que comprende una poliolefina, es una indicación de la duración de vida de luna poliolefina. El ensayo a temperaturas superiores a la temperatura de funcionamiento esperada hasta la degradación o degradación mecánica del material de poliolefina, es un ensayo acelerado aceptado que puede dar una indicación mejor de la duración de vida.

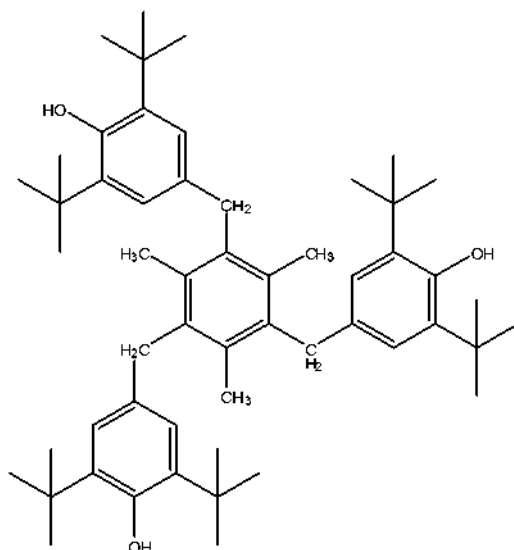
- 30 Los ensayos descritos por Müller y col, véase la tabla 3, indican que los antioxidantes tales como Irganox 1010 e Irganox 1330 se agotan en 120 días en baño de agua a 90 °C, y 301 días a 90 °C. Aunque se indica que para el antioxidante Irganox 1330, los valores de OIT durante el envejecimiento cambiaban más lentamente que la reducción de la concentración de antioxidante en el polímero, la duración de vida para una poliolefina estabilizada con Irganox 1330 supuesta a partir de los datos proporcionados por Müller y col, es mucho más corta que 30 años.
- 35 La persona con experiencia que haga una lectura de Müller y col., podría llegar a la conclusión de que para proporcionar la duración de vida requerida se tendrían que usar otros oxidantes diferentes al Irganox 1330.

El material candidato, beta (b)-PP BE60-7032 de Borealis AS y, comercializado por Steuler, como un polímero resistente a la corrosión, se sometió a ensayo a largo plazo en condiciones representativas para las condiciones en una columna de absorción de CO₂. Se encontró que no tenía la resistencia a largo plazo requerida para el absorbente. Este ensayo se muestra en la sección de ejemplos.

Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar materiales más resistentes para funcionamiento a largo plazo Para equipos de construcción para su uso en plantas de captura de CO₂. Los objetivos adicionales para la presente invención serán evidentes para la persona con experiencia con la lectura de la descripción.

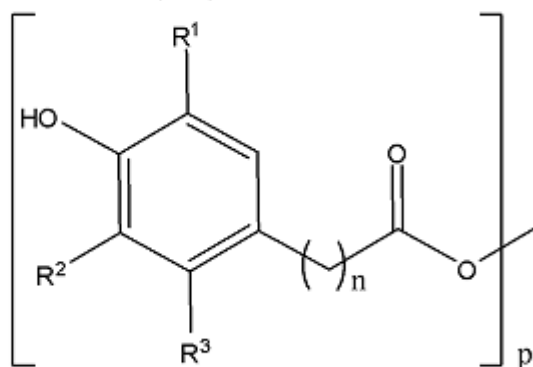
Divulgación de la Invención

- 45 De acuerdo con una primera realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para capturar un gas ácido (por ejemplo, CO₂) en un gas de escape con un absorbente de amina acuosa en una columna de absorción, en el que al menos una parte de una superficie de dicha columna de absorción comprende polipropileno, en la que la composición de polipropileno comprende un antioxidante hidrolíticamente estable, estable en soluciones de amina, de fórmula



1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc. butil-4-hidroxifenil) benceno.

De acuerdo con una realización, el polipropileno comprende adicionalmente un antioxidante estable al calor de fórmula (IIIb)



(IIIb)

5

en la que

R^1 es alquilo C_{1-18} , cicloalquilo C_{5-12} , fenilo o fenilalquilo C_{7-9} ;

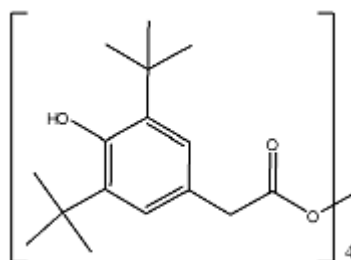
R^2 es hidrógeno, alquilo C_{1-18} , cicloalquilo C_{5-12} , fenilo o fenilalquilo C_{7-9} ;

R^3 es hidrógeno o metilo;

10 n es 0 o un número entero de 1 a 6; y

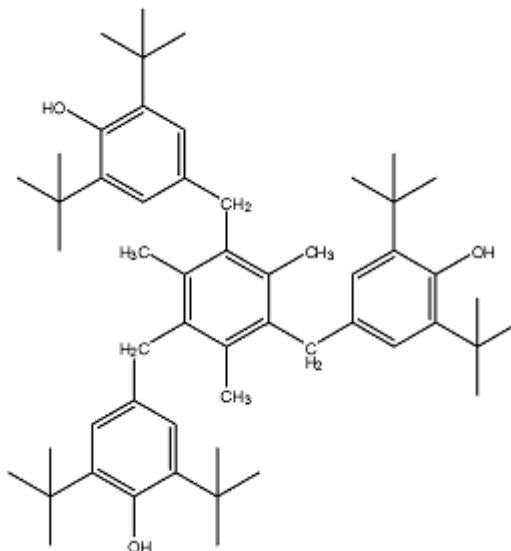
p es un número entero de 2 a 6.

De acuerdo con una realización más, dicho antioxidante estable al calor es



En ensayos se ha mostrado que las poliolefinas estabilizadas con el grupo u antioxidantes identificados, son muy prometedoras para uso a largo plazo para la preparación de elementos de construcción para plantas para captura de CO₂, ya que los ensayos indican que estos polímeros pueden tener una duración de vida de 30 años o superior en el entorno extremadamente problemático encontrado dentro de las columnas, tuberías, etc, de las plantas de este tipo.

- 5 De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso de una composición de polipropileno que comprende un antioxidante hidrolíticamente estable, estable en soluciones de amina, de fórmula



1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc. butil-4-hidroxifenil) benceno en la fabricación de una columna de absorción.

Este antioxidante se ha sometido a ensayo ampliamente después de dar resultados prometedores preliminares.

- 10 Las soluciones de amina acuosas son extremadamente corrosivas y protegiendo la estructura subyacente con un revestimiento de polímero o un revestimiento de polímero de acuerdo con la presente invención, los materiales que no son resistentes a la corrosión por la solución de amina se protegen de la exposición, haciendo posible el uso más sencillo y de menos coste de materiales para la construcción de la planta.

- 15 Una columna de absorción se expone a soluciones de amina calientes y un revestimiento o revestimiento que comprende la presente mezcla de poliolefinas puede ser beneficiosa.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama esquemático de una columna de absorción

La Figura 2 es un diagrama esquemático de un procedimiento de captura

- 20 La Figura 3a muestra el agotamiento del IRGANOX 1010 a partir de un PP disponible en el mercado expuesto a una solución acuosa de MEA al 30 % en el tiempo y la Figura 3b es una representación de Arrhenius para predecir la duración de vida a cualquier temperatura dada del PP

La Figura 4 muestra imágenes microscópicas de una muestra (a) no envejecida y (b) envejecida de material de PP disponible en el mercado

- 25 La Figura 5 muestran las curvas de DSC de muestras (a) no envejecidas y ((b) y (c)) envejecidas de PP disponible en el mercado

Las Figuras 6a y 6b muestran el agotamiento de IRGANOX 1010 + IRGANOX 1330 de una composición de poliolefina de la invención expuesta a una nueva solución de MEA acuoso al 30 % y la solución acuosa usada de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y 1-(2-aminoetil)-piperazina (AEP) en el tiempo y 6c es una representación de Arrhenius para predecir la duración de vida a cualquier temperatura dada de la composición de poliolefina.

- 30 La Figura 7a muestra por separado el agotamiento de IRGANOX 1010 e IRGANOX 1330 de una composición de poliolefina de la invención expuesta a una nueva solución acuosa de MEA al 30 % en el tiempo y la Figura 7b es una determinación de representación de Arrhenius que determina para predecir la duración de vida a cualquier temperatura dada de la composición de poliolefina

- 35 La Figura 8 muestra imágenes microscópicas de una muestra no envejecida y envejecida de placas de la composición de poliolefina usada en la presente invención

La Figura 9 muestra las curvas de DSC de muestras no envejecidas y envejecidas de la composición de poliolefina usada en la presente invención.

La Figura 10 ilustra el agotamiento de IRGANOX 1010 e IRGANOX 1330 en una solución de amina caliente,

La Figura 11 son fotografías de muestras de ensayo después de un periodo de envejecimiento,

- 40 La Figura 12 ilustra el cambio del módulo de elasticidad y tensión en el momento de la ruptura como una función

del envejecimiento de las muestras,

La Figura 13 ilustra superficies de fractura de muestras de ensayo después de envejecimiento en solución de amina,

La Figura 14 ilustra el agotamiento de IRGANOX 1010 como una función del tiempo empapado en diferentes soluciones, y

La Fig 15 ilustra el agotamiento de IRGANOX 1330 como una función del tiempo empapado en diferentes soluciones.

Descripción detallada

Definiciones

10 Con la expresión elemento de construcción se hace referencia a cualquier elemento que forme una parte de una planta de acuerdo con la presente invención que está en contacto con soluciones de amina acuosas, y/o vapor y vapor de amina, tales como columnas, tuberías, elementos de embalaje para columnas y similares, etc.

Con la expresión columna se hace referencia a cualquier estructura alargada que tenga un cuerpo, al menos Una entrada y al menos una salida. La columna puede tener cualquier forma, por ejemplo, cilíndrica u oblonga.

15 Con la expresión "gas ácido" se hace referencia a un gas que cuando se disuelve en agua produce un pH de menos de 7.

Con la expresión "poliolefina" en el presente documento se hace referencia a un polímero que comprende unidades que se obtienen a partir de un alqueno. Las poliolefinas preferentes son poliolefinas C₂ y C₃ que comprenden unidades obtenidas a partir de etileno y/o propileno respectivamente.

20 Con la expresión "polímero de etileno" en el presente documento se hace referencia a un polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades que se obtienen a partir de etileno.

Con la expresión "polímero de propileno" en el presente documento se hace referencia a un polímero que comprende al menos un 50 % en moles de unidades que se obtienen a partir de propileno.

25 Las expresiones "homopolímero de etileno" y "homopolímero de propileno" pretenden incluir polímeros que consisten esencialmente en unidades de repetición que se obtienen a partir de etileno o propileno respectivamente. Los homopolímeros pueden comprender, por ejemplo, al menos un 99 %, por ejemplo un 100 %, en peso de unidades de repetición obtenidas a partir de etileno o propileno según sea apropiado.

La expresión "copolímero de etileno" pretende incluir polímeros que comprenden unidades de repetición de etileno y al menos otro monómero. En los copolímeros habituales al menos un 1 %, más de preferencia al menos un 2 % en peso de unidades de repetición se obtienen a partir de al menos un monómero distinto al etileno.

30 La expresión "copolímero de propileno" pretende incluir polímeros que comprenden unidades de repetición de propileno y al menos otro monómero. En los copolímeros habituales al menos un 1 %, más de preferencia al menos un 2 % en peso de unidades de repetición se obtienen a partir de al menos un monómero distinto al propileno.

35 Con el término "antioxidante" se hace referencia a una gente que es capaz de inhibir las reacciones radicalarias en una poliolefina y por lo tanto evitar procesos de degradación.

Con la expresión "antioxidante hidrolíticamente estable" se hace referencia a un antioxidante que tiene una semivida de al menos 3 años a pH 7 a 25 °C (EPIWIN HYDROWIN programa v1.67).

Gas ácido

40 El gas ácido puede ser, por ejemplo, CO₂, H₂S, SO₂, CS₂, HCN, COS, NO₂ o mercaptanos. Lo más a menudo, sin embargo, el gas ácido será CO₂. El gas está generalmente presente en los gases de reacciones de oxidación tales como la combustión del carbón, residuos orgánicos o petróleo.

Absorbente de amina acuosa

45 El absorbente de amina acuosa usado para capturar los gases ácidos, puede estar formado por una solución acuosa de cualquier amina que se propongan o se hayan usado para la captura de gases ácidos, tales como CO₂. Los ejemplos de aminas sugeridas para la captura de gases ácidos se pueden encontrar i.a. en el documento US 7585479 B (INSTITUT FRANCAIS DU PÉTROLE) del 08.08.2009. Las aminas a modo de ejemplo que se someten a ensayo en relación a la presente invención son AMP (2-amino-2-metil-1-propanol), AEP (aminoetilpiperazina), MEA (monoetanolamina), piperazina, y combinaciones de los mismos.

Poliolefina

50 Luna poliolefina es un polímero de propileno.

Propiedades del polímero de propileno

- El polímero de propileno presente en la composición usada en la invención comprende de preferencia al menos un 80 % en moles de unidades que se obtienen a partir de propileno. Aún más de preferencia el polímero de propileno comprende al menos un 95 % en moles de unidades, especialmente de preferencia al menos un 99 % en moles de unidades que se obtienen a partir de propileno (por ejemplo, de un 97 a un 99,9 % en moles de unidades que se obtienen a partir de propileno).
- El polímero de propileno puede comprender unidades de uno u otros monómeros más. Por ejemplo, pueden estar presentes, por ejemplo, unidades que se obtienen a partir de una olefina que tienen 2 o 4-10 átomos de carbono. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen etileno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno y oct-1-eno. Etileno y buteno son preferentes.
- Los polímeros de propileno preferentes comprenden menos de un 40 % en moles de unidades que se obtienen a partir de una olefina que tiene 2 o 4-10 átomos de carbono. Los polímeros de propileno aún más referentes comprenden menos de un 20 % en moles, especialmente de preferencia menos de un 10 % en moles, por ejemplo menos de un 5 % en moles de unidades que se obtienen a partir de una olefina que tiene 2 o 4-10 átomos de carbono. Los polímeros de propileno particularmente preferentes consisten esencialmente (por ejemplo, consisten en) en unidades obtenidas a partir de propileno.
- Aún más de preferencia, el polímero de propileno es un homopolímero. El homopolímero de propileno tiene una resistencia química excelente así como una resistencia térmica elevada. Por lo tanto es preferente para su uso en la presente invención.
- El polímero de propileno tiene de preferencia una densidad de 855 a 946 kg/m³, más de preferencia de 900 a 920 kg/m³, aún más de preferencia de 902 a 905 kg/m³.
- El polímero de propileno tiene de preferencia un caudal en estado fundido (MFR2) en el intervalo de 0,01 a 100 g/10 min, de preferencia de 0,05 a 20 g/10 min, más de preferencia de 0,1 a 2 g/10 min. De preferencia, el caudal en estado fundido (MFR2) del polímero de propileno es inferior a 2 g/10 min.
- El polímero de propileno tiene de preferencia un punto de fusión en el intervalo de 130 a 171 °C, más de preferencia de 140 a 165 °C, aún más de preferencia de 140 a 150 °C (por ejemplo, de aproximadamente 150 a 165 °C).
- El polímero de propileno es de preferencia parcialmente cristalino, por ejemplo que tiene una cristalinidad del orden de un 30 a un 70 %, por ejemplo de un 45 a un 60 %. De forma particularmente preferente, el polímero de propileno comprende una fase beta cristalina. De preferencia, un 30-100 %, más de preferencia más de un 50 %, aún más de preferencia más de un 80 % de la fase cristalina presente en el producto final está en la forma beta. Se ha encontrado que la presencia de cristales de la forma beta mejora la resistencia química del polímero.
- El polímero de propileno usado en la invención tiene de preferencia una ruptura homogénea (por ejemplo, sin gel). De preferencia, el polímero de propileno es soluble en decalina a 135 °C. De preferencia la distribución de peso molecular (MWD) del polímero de propileno está en el intervalo de 2 a 20, más de preferencia de 2,5 a 8, aún más de preferencia de 3 a 7, por ejemplo de aproximadamente 3,5 a 6,5.
- El polímero de propileno puede ser unimodal o multimodal (por ejemplo, bimodal) con respecto a la distribución de peso molecular. El perfil de peso molecular de un polímero multimodal no consiste en un solo pico Sino que en su lugar comprende la combinación de dos o más picos (que pueden ser distinguibles o no) centrados Alrededor de diferentes pesos moleculares promedio como resultado del hecho de que el polímero comprende dos o más componentes producidos por separado.
- Cuando el polímero de propileno es multimodal, sus componentes pueden ser homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno. De preferencia, sin embargo, en los polímeros de este tipo, los componentes del polímero de propileno son copolímeros diferentes. En los polímeros de propileno multimodales, al menos un 20 % en peso, más de preferencia al menos un 30 % en peso, aún más de preferencia al menos un 40 % en peso de cada componente de propileno (por ejemplo, homopolímero y copolímero) está presente basándose en el peso total del polímero.
- De preferencia, el polímero de propileno de la presente invención es unimodal con respecto a la distribución de peso molecular.
- Los polímeros de propileno adecuados para su uso en la invención están disponibles en el mercado. Por ejemplo, b-PP BE60-7032 está disponible en el mercado en Borealis AS.
- Como alternativa, el polímero de propileno se puede preparar mediante procedimientos de polimerización conocidos en la técnica.

Propiedades mecánicas del polímero de propileno

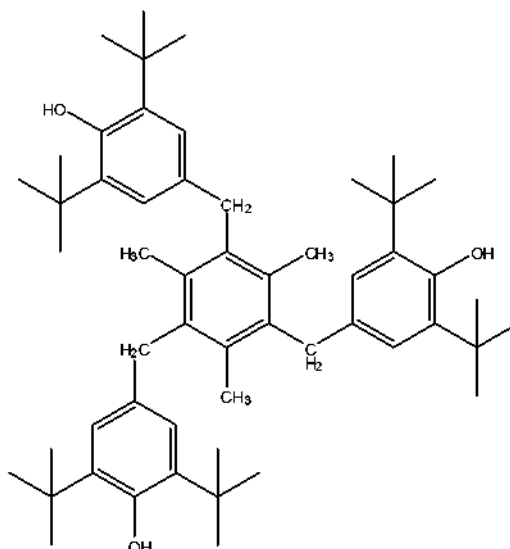
Las propiedades mecánicas del polímero de propileno usado en la presente invención son de preferencia como sigue a continuación:

- 5 El módulo de elasticidad (1 mm/min) del polímero de propileno está de preferencia en el intervalo de 500-5000 MPa, más de preferencia 800-3000 MPa, aún más de preferencia 1000-2000 MPa. La resistencia a la tracción en la deformación (50 mm/min) del polímero de propileno está de preferencia en el intervalo de un 2-25 %, más de preferencia de un 5 a un 15 %, aún más de preferencia un 8-12 %. La tensión de tracción en la deformación (50 mm/min) del polímero de propileno está de preferencia en el intervalo de 5-100 MPa, más de preferencia 15-50 MPa, aún más de preferencia 20-40 MPa.
- 10 La temperatura de deflexión por calor (Procedimiento B – 0,45 MPa) del polímero de propileno está de preferencia en el intervalo de 70-150 °C, más de preferencia 80-130 °C, aún más de preferencia 90-120 °C.
- La temperatura de reblandecimiento Vicat A50 (10N) del polímero de propileno está de preferencia en el intervalo de 80-170 °C, más de preferencia 100-165 °C, aún más de preferencia 120-160 °C.
- 15 La resistencia al impacto de Charpy, con escotadura (23 °C) del polímero de propileno está de preferencia en el intervalo de 1-100 kJ/m², más de preferencia 25-75 kJ/m², aún más de preferencia 40-60 kJ/m².
- La resistencia al impacto de Charpy, con escotadura (-20 °C) está de preferencia en el intervalo de 1-10 kJ/m², más de preferencia 2,5-7,5 kJ/m², aún más de preferencia 4-6 kJ/m² para el polímero de propileno.

Estabilización del polímero de propileno

- 20 Los polímeros de propileno experimentan fácilmente reacciones con oxígeno. Las reacciones de oxidación de ese tipo son de interés vital ya que el resultado puede ser una escisión de la cadena molecular y como un resultado de propiedades mecánicas reducidas. Técnicamente las reacciones de oxidación de ese tipo a menudo se denominan degradación de poliolefinas.
- 25 La degradación de polímero se puede ver influida tanto químicamente (por ejemplo, con agua, ácidos, aminas y oxígeno, etc) como físicamente (por ejemplo, con calor, luz UV, y radiación de alta energía o energía mecánica). Los factores principales que determinan el grado de degradación de poliolefina durante la duración de vida en servicio son temperatura, entorno y estabilización de poliolefina. El polímero de propileno usado en la presente invención se expone a soluciones acuosas de aminas, tales como MEA, a temperaturas de 60-100 °C durante periodos de tiempo prolongados, de forma ideal 30 años. Esta exposición produce una alta demanda en la resistencia del polímero a la degradación.
- 30 La duración de vida en servicio del polímero de propileno usado en la presente invención se ve significativamente aumentada mediante el uso de un antioxidante en particular, y especialmente usando una combinación específica de antioxidantes y estabilizantes. Sin desear quedar ligado por la teoría, se cree que la duración de vida en servicio de la poliolefina usada en la presente invención está determinada principalmente por los antioxidantes y estabilizantes añadidos a la misma. Por lo tanto se hace la hipótesis de que hasta que los antioxidantes/estabilizantes se hayan consumido, la poliolefina se protegerá de la oxidación perjudicial y las propiedades mecánicas de la poliolefina permanecerán sin cambios durante este periodo. Por otro lado, en cuanto todos los antioxidantes/estabilizantes se hayan consumido, las reacciones de oxidación se acelerarán dando como resultado una reducción de las propias mecánicas relativamente rápida. La presencia de antioxidantes que son hidrolíticamente estables en la composición de poliolefina es por lo tanto una característica importante de la presente invención.
- 35
- 40 Antioxidantes hidrolíticamente estables
- La composición usada en la presente invención comprende un antioxidante hidrolíticamente estable. Los antioxidantes hidrolíticamente estables preferentes tienen una semivida de al menos 5 años, más de preferencia 10 años, aún más de preferencia 15 años a pH 7 a 25 °C (EPIWIN HYDROWIN programa v1.67). Aún más de preferencia el antioxidante hidrolíticamente estable usado en la presente invención tiene una semivida de al menos 1 año, más de preferencia 2 años, aún más de preferencia 5 años a pH 8 a 25 °C (EPIWIN HYDROWIN programa v1.67). No existe un límite superior en las semividas de los antioxidantes hidrolíticamente estables. Pueden ser, por ejemplo, 50 años a pH 7 y 40 años a pH 8.

El antioxidante usado en la invención comprende un antioxidante hidrolíticamente estable que tiene la siguiente fórmula:



Este antioxidante hidrolíticamente estable, 1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc. butil-4-hidroxifenil) benceno, está disponible en el mercado en BASF con el nombre comercial Irganox 1330 o en Albemarle con el nombre comercial Ethnox 330 (abreviatura IRGANOX 1330).

5 Hidrotalcita sintética

La composición usada en la presente invención comprende de preferencia hidrotalcita, en particular hidrotalcita sintética (SHT). La SHT también se denomina en ocasiones arcilla aniónica o un hidróxido de doble capa. En la SHT los cationes de magnesio están rodeados de forma octaédrica por seis oxigenados en forma de hidróxidos; las unidades octaédricas a continuación, a través de compartición de bordes, forman láminas infinitas. Las láminas se apilan en la parte superior de cada una a través de enlaces de hidrógeno. Cuando una cierta cantidad del magnesio en la estructura cristalina se sustituye de forma isomorfa con un catión con una carga más elevada, por ejemplo Al^{3+} , entonces las capas de Mg^{2+} - Al^{3+} - OH individuales globales resultantes ganan una carga positiva. A menudo también están presentes contraiones en forma de carbonato. Normalmente la SHT está en forma hidratada.

Un hidrotalcita habitual se puede representar con la fórmula $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{CO}_3)_{x/2}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en la que $0 < x \leq 0,5$. De preferencia la hidrotalcita tiene la fórmula $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{13} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.

De preferencia la hidrotalcita tiene una densidad en el intervalo de 1 a 5 g/cm^3 , más de preferencia de 1,5 a 3 g/cm^3 .

De preferencia la hidrotalcita presente en la composición de la presente invención tiene un tamaño de partícula promedio de 0,1 a 1 mm, más de preferencia de 0,2 a 0,8 mm, aún más de preferencia de 0,30 a 0,60 mm. De preferencia al menos un 75 % en vol de las partículas tienen un tamaño de menos de 1 mm, aún más de preferencia al menos un 80 % en vol de las partículas tienen un tamaño de menos de 1 mm, aún más de preferencia al menos un 85 % en vol de las partículas tienen un tamaño de menos de 1 mm.

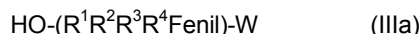
De forma particularmente preferente la hidrotalcita presente en la composición de la presente invención está revestida con un tensioactivo.

De preferencia la hidrotalcita presente en la composición de la presente invención tiene una dureza de 1 a 5 Mohs, más de preferencia de 1,5 a 3 Mohs.

La hidrotalcita sintética para uso en la presente invención está disponible en el mercado, por ejemplo, en Kyowa Chemical Industry Co. como DHT-4A o DHT-4V.

Antioxidante estable al calor

La composición usada en la presente invención comprende de preferencia un antioxidante estable al calor. Los antioxidantes estables al calor preferentes son compuestos fenólicos de fórmula general (IIIa):



en la que R^1 y R^4 están en las posiciones 2 y 6 del resto de fenol, pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo que consiste en alquilo de C_1 a C_{12} ;

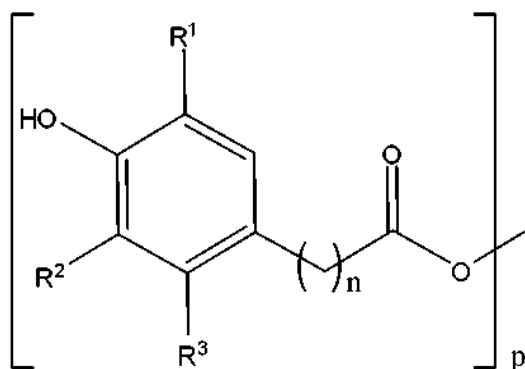
R^2 y R^3 son independientemente H o alquilo C_{1-12} ; y

W se selecciona entre alquilo de C_1 a C_{12} , alcoxi de C_1 a C_{12} , alquilo de C_1 a C_{12} , carboxilato o alquilo de C_1 a C_{12}

sustituido con un grupo adicional de la fórmula $\text{HO}-(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Fenil})-$, en la que de R^1 a R_4 son como se han definido anteriormente en el presente documento.

En compuestos preferentes de fórmula (IIIa), R^1 y R_4 son los mismos. De forma particularmente preferente R^1 y R_4 son alquilo ramificado. De forma particularmente preferente R^1 y R^4 se seleccionan entre terc-butilo, iso-propilo, ciclohexilo, ciclopentilo y adamantilo.

Los antioxidantes, estables al calor, preferentes adicionales son los que tienen las fórmulas (IIIb)



(IIIb)

en las que

- R^1 es alquilo C_{1-18} , cicloalquilo C_{5-12} , fenilo o fenilalquilo C_{7-9} ;
 R^2 es hidrógeno, alquilo C_{1-18} , cicloalquilo C_{5-12} , fenilo o fenilalquilo C_{7-9} ;
 R^3 es hidrógeno o metilo;
 n es 0 o un número entero de 1 a 6; y
 p es un número entero de 2 a 6.

Los antioxidantes estables al calor preferentes de fórmula (IIIb) son aquellos en los que R^1 es terc-butilo, ciclohexilo o fenilo, especialmente terc-butilo.

Los antioxidantes, estables al calor, preferentes adicionales de fórmula (IIIb) son aquellos en los que R^2 es hidrógeno, terc-butilo, ciclohexilo o fenilo, especialmente terc-butilo.

Los antioxidantes, estables al calor, preferentes adicionales de fórmula (IIIb) son aquellos en los que R^3 es hidrógeno.

Además los antioxidantes estables al calor preferentes adicionales de fórmula (IIIb) son aquellos en los que n es 1, 2 o 3, especialmente 2.

Además los antioxidantes estables al calor preferentes adicionales de fórmula (IIIb) son aquellos en los que p es 4.

Los ejemplos representativos de antioxidantes estables al calor que pueden estar presentes en las composiciones de la invención incluyen:

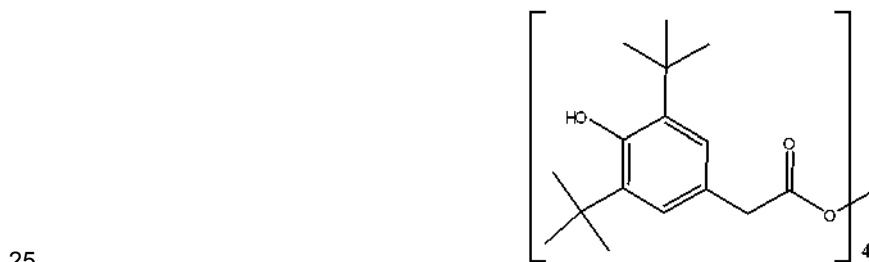
- 2,6-Di-terc-butil-4-metil fenol;
- Tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritilo;
- 3-(3',5'-Di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo;
- 1,3,5-Trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) benceno;
- Propionato de 2,2'-tiodietilen-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo);
- (3,5-Di-terc-butil-4-hidroxi bencil monoetil-fosfonato) cálcico;
- Isocianurato de 1,3,5-tris(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibencilo);
- Glicoléster del ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)butanoico);
- 4,4'-Tiobis (2-terc-butil-5-metilfenol);
- 2,2'-Metilen-bis(6-(1-metil-ciclohexil)para-cresol);
- N,N'-hexameten bis(3,5-di-terc. Butil-4-hidroxi-hidrocinaamida);
- 2,5,7,8-Tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol;
- 2,2'-Etilidenbis (4,6-di-terc-butilfenol);
- 1,1,3-Tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano;
- 1,3,5-Tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona;
- 3,9-Bis(1,1-dimetil-2-(beta-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi)etil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro (5,5)undecano;

- 1,6-Hexanodiil-bis(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibenceno-propanoato);
- 2,6-Di-terc-butil-4-nonilfenol;
- Triéster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico con 1,3,5-tris(2-hidroxietyl)-s-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona;
- 5 - 4,4'-Butilidenbis(6-terc. Butil-3-metilfenol);
- 2,2'-Metilen bis (4-metil-6-terc-butilfenol);
- 2,2-Bis(4-(2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaoiloxi))etoxifenil))propano;
- Propionato de trietilenglicol-bis-(3-terc-butil-4-hidroxi-5 metilfenil);
- Ácido bencenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi, ésteres de alquilo ramificado C₁₃-C₁₅ y lineal;
- 10 - 6,6'-Di-terc-butil-2,2'-tiodi-p-cresol;
- Fosfonato de dietil((3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)metilo);
- 4,6-Bis(octiltiometil)-o-cresol;
- Ácido bencenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-, ésteres de alquilo ramificado C₇-C₉ y lineal;
- 1,1,3-Tris[2-metil-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]-5-t-butilfenil] butano; y
- 15 - un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno.

Los antioxidantes estables al calor preferentes son:

- Tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritilo;
- 3-(3',5'-Di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo;
- 1,3,5-Trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) benceno;
- 20 - Isocianurato de 1,3,5-tris(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibencilo);
- Glicoléster del ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)butanoico); y
- 3,9-Bis(1,1-dimetil-2-(beta-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propioniloxi)etil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro (5,5)undecano;

Un antioxidante estable al calor especialmente preferente es uno de la siguiente fórmula:

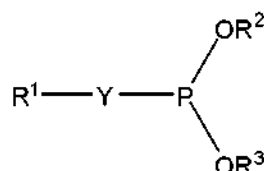


Este antioxidante estable al calor está disponible en el mercado de BASF con el nombre comercial Irganox 1010 (abreviatura IRGANOX 1010).

Antioxidante de fosfato o fosfonito orgánico

- 30 La composición usada en la presente invención comprende de preferencia un antioxidante de fosfito o fosfonito orgánico. Los antioxidantes de fosfito o fosfonito orgánico preferentes son los que tienen la fórmula (IVa) bis(R¹)-pentaeritritoldifosfito (IVa), en la que R¹ se selecciona entre grupo alquilo C₁-C₂₅ o grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆.

Los antioxidantes de fosfito o fosfonito orgánico preferentes adicionales son los que tienen la fórmula (IVb)

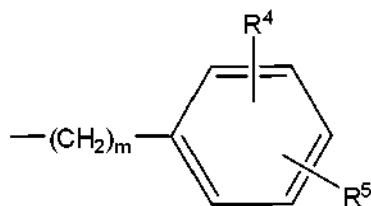


(IVb)

- 35 en la que

Y es un enlace directo u -O-; y

R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente entre alquilo sustituido o sin sustituir que tiene 1-30 carbonos, cicloalquilo sustituido o sin sustituir que tiene de 5 a 12 carbonos, arilo sustituido o sin sustituir que tiene de 6 a 10 carbonos o un grupo de la fórmula (V)



(V)

en la que

m es un número entero en el intervalo de 1 a 3; y

R^4 y R^5 son independientemente alquilo C_{1-18} o cicloalquilo C_{5-12} .

- 5 Los sustituyentes opcionalmente presentes en los grupos R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan preferentemente entre halógeno, C_{1-6} alquilo, C_{1-6} alcoxi o $COOC_{1-6}$. De forma particularmente preferente los sustituyentes son alquilo C_{1-6} , por ejemplo terc-butilo.

Los grupos preferentes de fórmula (V) son aquellos en los que R^4 y R^5 son alquilo C_{1-18} , más de preferencia alquilo C_{1-6} , por ejemplo alquilo C_4 . De preferencia R^4 y R^5 son terc-butilo.

- 10 Los antioxidantes de fosfito o fosfonito orgánico preferentes son los que tienen la fórmula (IVb) en la que Y es -O-.

Los antioxidantes de fosfito o fosfonito orgánico preferentes adicionales son los que tienen la fórmula (IVb) en la que R^2 y R^3 son arilo sustituido o sin sustituir, en particular arilo sustituido, por ejemplo fenilo. Los grupos sustituyentes preferentes son alquilo C_{1-6} , por ejemplo terc-butilo.

- 15 Los antioxidantes de fosfito o fosfonito orgánico preferentes adicionales son los que tienen la fórmula (IVb) en la que R^1 es arilo sustituido o sin sustituir, en particular arilo sustituido, por ejemplo fenilo. Los grupos sustituyentes preferentes son alquilo C_{1-6} , por ejemplo terc-butilo.

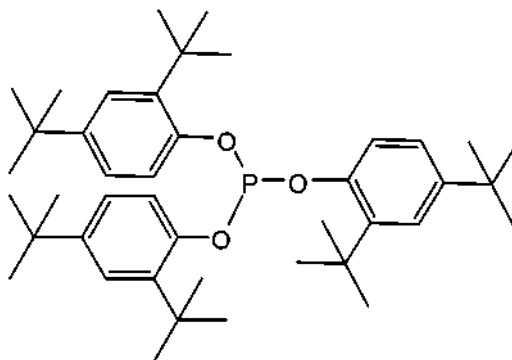
Los ejemplos representativos de antioxidantes de fosfito o fosfonito orgánico que pueden estar presentes en las composiciones de la presente invención incluyen:

- Fosfito de tris (2,4-di-*t*-butilfenilo);
- 20 - Di-fosfonito de tetraquis-(2,4-di-*t*-butilfenil)-4,4'-bifenileno
- Di-fosfito de bis (2,4-di-*t*-butilfenilo)-pentaeritritilo;
- Di-fosfito de di-estearil-pentaeritritilo;
- Fosfito de tris-nonilfenilo;
- Di-fosfito de bis(2,6-di-*t*-butil-4-metilfenil)pentaeritritilo;
- 25 - Octil-fosfito de 2,2'-metilenbis (4,6-di-*t*-butilfenilo);
- 1,1,3-Tris (2-metil-4-ditridecil fosfito-5-*t*-butilfenil) butano;
- Fosfito de 4,4'-butilidenbis (3-metil-6-*t*-butilfenil-di-tridecilo);
- Difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol;
- Éster de etilo del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenil)fosforoso;
- 30 - Trietil-tris(3,3',5,5'-tetra-*t*-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito de 2,2',2"-nitrilo;
- Ácido fosforoso, butiletil propandiol cíclico, éster de 2,4,6-tri-*t*-butilfenilo;
- Di-fosfito de bis (2,4,6-tri-*t*-butilfenil)-pentaeritritilo;
- Fluorofosfonito de 2,2'-etilidenbis (4,6-di-*t*-butilfenilo)
- 6- (3-terc-Butil-4-hidroxi-5-metilfenil) propoxi)-2,4,8,10-tetra-terc-butildibenc (d,t)(1,3,2) dioxafosfepina; y
- 35 - Di-fosfonito de tetraquis-(2,4-di-*t*-butil-5-metil-fenil)-4,4'-bifenileno.

Los antioxidantes de fosfito o fosfonito orgánicos preferentes son:

- Di-fosfonito de tetraquis-(2,4-di-*t*-butilfenil)-4,4'-bifenileno;
- Di-fosfito de bis(2,6-di-*t*-butil-4-metilfenil)pentaeritritilo;
- Di-fosfito de (di-estearil-pentaeritritilo; y
- 40 - Pentaeritritol difosfito de bis(2,4-dicumilfenilo).

Un antioxidante de fosfito o fosfonito orgánico especialmente preferente es uno de la siguiente fórmula:



Este oxidante está disponible en el mercado de BASF con el nombre comercial Irganox 168 (abreviatura AO168).

Antioxidante de sulfoéster

5 La composición usada en la presente invención comprende de preferencia un antioxidante de sulfoéster. Se cree que estos antioxidantes actúan para descomponer hidroperóxidos. Los antioxidantes de sulfoéster preferentes son los que se obtienen a partir de ácido láurico o esteárico.

Los antioxidantes de sulfoéster preferentes son dialquil (C_1 - C_{20})-S-di-carboxilatos en los que el ácido carboxílico se selecciona entre ácidos carboxílicos de alquilo de C_1 a C_{10} .

10 Los ejemplos representativos de antioxidantes de sulfoéster que se pueden usar en las composiciones de la presente invención incluyen:

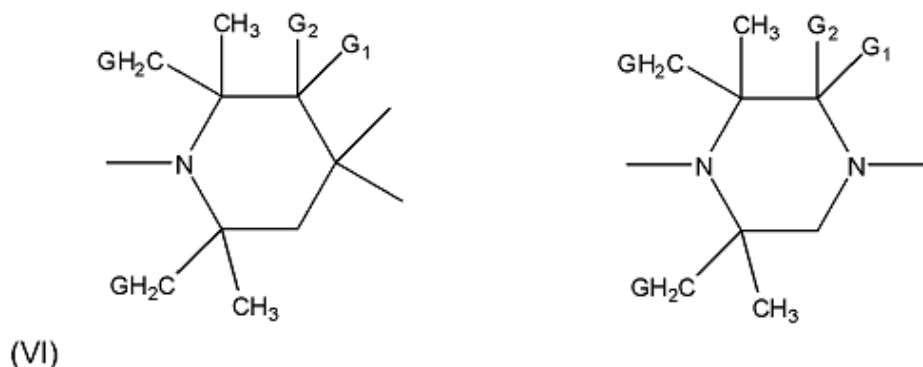
- Tio-di-propionato de di-estearilo;
- Tio-di-propionato de di-palmitilo/estearilo;
- Tio-di-propionato de di-laurilo;
- Tio-di-propionato de di-tridecilo;
- 15 - Tio-di-propionato de di-miristilo;
- Octil tiodipropionato de pentaeritritol;
- Tio-di-propionato de lauril-estearilo;
- Disulfuro de di-octadecilo;
- Disulfuro de di-terc-dodecilo; y
- 20 - Tetraquis-(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritol.

Son preferentes tetraquis(B-lauriltiopropionato) de pentaeritritol (CAS 29598-76-3), 3,3'-tiodipropionato de diestearilo (CAS 693-36-7) y 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo (CAS 123-28-4). Un antioxidante de sulfoéster particularmente preferente es 3,3'-tiodipropionato de diestearilo (DSTDP). Está disponible en el mercado comercial Irganox PS 802-FL de BASF.

25 Antioxidante de amina impedida

La composición usada en la presente invención también comprende de preferencia un antioxidante de amina estéricamente impedida. Los antioxidantes de amina estéricamente impedida preferentes tienen un peso molecular superior a 500 g/mol.

30 Los antioxidantes de amina particularmente preferentes para su uso en las composiciones de la presente invención comprenden un radical de fórmulas (VI)

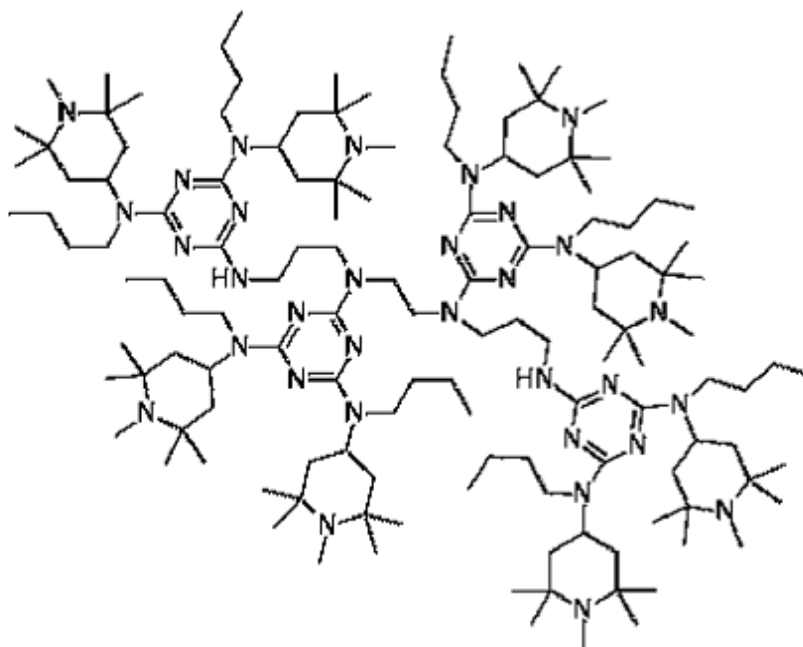


en las que

G es hidrógeno o metilo;

G₁ y G₂ son hidrógeno, metilo o en conjunto son =O.

Un antioxidante de amina especialmente preferente es uno de la siguiente fórmula:



5

Este antioxidante está disponible en el mercado de BASF con el nombre comercial Chimassorb 119.

Otros aditivos

La composición usada en la presente invención comprende opcionalmente otros aditivos convencionales. Los ejemplos representativos de aditivos adecuados incluyen agentes de nucleación (agentes de nucleación a o b, de preferencia b), estabilizantes de luz, colorantes, agentes antiestáticos, lubricantes, negro de carbono y retardadores de llama. También puede estar presente una carga (por ejemplo, talco).

10

Preparación de la composición

La poliolefina se mezcla con antioxidantes y opcionalmente SHT, así como con cualquier aditivo adicional presente en la composición, mediante técnicas convencionales, por ejemplo mediante mezcla. La composición preferente se puede preparar ya sea directamente con el productor de polímero, es decir, mediante 1) adición de la formulación de aditivo total a un polvo de polímero seguido de formación de compuestos por exclusión y formación de microgránulos, o 2) mediante adición de los aditivos que faltan a un polímero comercial (P1) de preferencia a través de una mezcla madre (MB) de los aditivos que faltan en el mismo tipo de polímero como P1, o de preferencia la adición de los aditivos directamente en P1. Tanto para 1) como para 2) las mezclas totales seco se combinan mediante extrusión para dar una distribución óptima de los aditivos en el polímero.

15

20

Las composiciones preferentes para su uso en la presente invención comprenden una poliolefina, un antioxidante hidrolíticamente estable y SHT. Otras composiciones preferentes para su uso en la invención comprenden una poliolefina, un antioxidante hidrolíticamente estable y un antioxidante estable al calor. Las composiciones particularmente preferentes comprenden una poliolefina, un antioxidante hidrolíticamente estable, un antioxidante estable al calor y SHT. Las composiciones tal como se han enumerado anteriormente en el presente documento comprenden adicionalmente un antioxidante de fosfito o fosfonito orgánico y/o un antioxidante de tioéter son especialmente preferentes.

25

Una composición preferente para su uso en la presente invención comprende:

- (i) una poliolefina, de preferencia un polímero de propileno;
- (ii) un antioxidante hidrolíticamente estable, de preferencia un compuesto de fórmulas I o II, por ejemplo Irganox 1330;
- (iii) hidrotalcita sintética;
- (iv) un antioxidante estable al calor, de preferencia un compuesto de fórmula III, por ejemplo Irganox 1010;
- (v) un antioxidante de fosfito o fosfonito orgánico, de preferencia un compuesto de fórmula IV, por ejemplo

30

Irgafos 168; y

(vi) un antioxidante de tioéter, de preferencia 3,3'-tiodipropionato de diestearilo.

La cantidad de poliolefina, de preferencia un polímero de propileno, presente en la composición es de preferencia de un 55-99,8 % en peso, aún más de preferencia un 90-99,5 % en peso, por ejemplo un 98-99,5 % en peso.

- 5 La cantidad de antioxidante hidrolíticamente estable, de preferencia un compuesto de fórmulas I o II, presente en la composición es de preferencia 100-10.000 ppm en peso, aún más de preferencia 2000-8000 ppm en peso, por ejemplo 3000-6000 ppm en peso.

La cantidad de hidrotalcita sintética presente en la composición es de preferencia 100-10000 ppm en peso, aún más de preferencia 250-5000 ppm en peso, por ejemplo 1000-3000 ppm en peso.

- 10 La cantidad de antioxidante estable al calor, de preferencia un compuesto de fórmula III, presente en la composición es de preferencia 100-10000 ppm en peso, aún más de preferencia 500-6000 ppm en peso, por ejemplo 1000-4000 ppm en peso.

La cantidad de antioxidante de fosfito o fosfonito orgánico, de preferencia un compuesto de fórmula IV, presente en la composición es de preferencia 100-5000 ppm en peso, aún más de preferencia 300-3000 ppm en peso, por ejemplo 500-2000 ppm en peso.

- 15

La cantidad de antioxidante de tioéter, de preferencia 3,3'-tiodipropionato de diestearilo, presente en la composición es de preferencia 500-10000 ppm en peso, aún más de preferencia 1000-8000 ppm en peso, por ejemplo 2000-6000 ppm en peso.

- 20 La cantidad total de todos los antioxidantes presentes en las composiciones es de preferencia 400-35000 ppm en peso, aún más de preferencia 2000-25000 ppm en peso, por ejemplo 4000-18000 ppm en peso.

Propiedades de la composición

Las propiedades preferentes de la composición, tal como se determina de acuerdo con los procedimientos que se presentan en la sección de ejemplos con respecto a placas individuales, son como sigue a continuación:

- 25 La cantidad de antioxidante hidrolíticamente estable presente en de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 80 °C durante 12 semanas es al menos un 75 %, de preferencia al menos un 80 %, más de preferencia al menos un 85 % de la cantidad originalmente presente. Aún más de preferencia la cantidad de antioxidante hidrolíticamente estable presente en una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 95 °C durante 12 semanas es al menos un 70 %, de preferencia al menos un 75 %, más de preferencia al menos un 80 % de la cantidad originalmente presente.

- 30

El peso hinchado de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 80 °C durante 12 semanas es de preferencia inferior a un 1 %, aún más de preferencia inferior a un 0,5 %, aún más de preferencia inferior a un 0,3 %. Aún más de preferencia el peso hinchado de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 95 °C durante 12 semanas es de preferencia inferior a un 2 %, aún más de preferencia inferior a un 1 %, aún más de preferencia inferior a un 0,75 %.

- 35

El módulo de elasticidad de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 80 °C durante 12 semanas es al menos un 80 %, de preferencia al menos un 85 %, más de preferencia al menos un 90 % del módulo de elasticidad de la composición sin envejecer. Aún más de preferencia el módulo de elasticidad de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 95 °C durante 12 semanas es al menos un 75 %, de preferencia al menos un 80 %, más de preferencia al menos un 85 % del módulo de elasticidad de la composición sin envejecer.

- 40

La tensión elástica de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 80 °C durante 12 semanas es al menos un 85 %, de preferencia al menos un 90 %, más de preferencia al menos un 95 % de la tensión elástica de la composición sin envejecer. Aún más de preferencia la tensión elástica de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 95 °C durante 12 semanas es al menos un 80 %, de preferencia al menos un 85 %, más de preferencia al menos un 90 % de tensión elástica de la composición sin envejecer.

- 45

La tensión elástica de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 80 °C durante 12 semanas es inferior a un 150 %, de preferencia inferior a un 145 %, más de preferencia inferior a un 140 % de la tensión elástica de la composición sin envejecer. Aún más de preferencia la tensión elástica de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 95 °C durante 12 semanas es inferior a un 155 %, de preferencia inferior a un 150 %, más de preferencia inferior a un 145 % de tensión elástica de la composición sin envejecer.

- 50

La tensión en la ruptura de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 80 °C durante 12 semanas es al menos un 80 %, de preferencia al menos un 85 %, más de preferencia al menos un 90 % de la tensión en la ruptura de la composición sin envejecer. Aún más de preferencia tensión en la ruptura de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 95 °C durante 12 semanas es al menos un 80 %, de preferencia al menos un 85 %, más de preferencia al menos un 90 % de la tensión en la ruptura de la composición sin envejecer.

La tensión en la ruptura de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 80 °C durante 12 semanas es al menos un 70 %, de preferencia al menos un 75 %, más de preferencia al menos un 80 % de la tensión en la ruptura de la composición sin envejecer. Aún más de preferencia la tensión en la ruptura de una composición después de exposición a una nueva solución acuosa al 30 % de una amina, por ejemplo MEA a 95 °C durante 12 semanas es al menos un 65 %, de preferencia al menos un 70 %, más de preferencia al menos un 75 % de la tensión en la ruptura de la composición sin envejecer.

Aplicación

La presente invención se refiere a una columna para la captura de gases ácidos tales como CO₂. Como se ha descrito anteriormente este procedimiento por lo general implica la introducción de un gas de escape que contiene, por ejemplo, CO₂ en la parte inferior de una columna de absorción en la que el gas fluye hacia arriba y a contracorriente con respecto a un absorbente pobre (bajo contenido de CO₂) en una o más secciones de contacto de la columna. Las secciones de contacto pueden comprender opcionalmente un embalaje estructural o aleatorio para aumentar el área de contacto entre el absorbente y el gas. Después de salir de las secciones de contacto el gas normalmente se lava y a continuación se extrae a través de una línea en la parte superior de la columna.

El absorbente rico (contenido de CO₂ más elevado), normalmente una amina, por lo general se recoge (por ejemplo, en bandejas colectoras) y se extrae mediante una línea en la parte inferior de la columna. Se alimenta a una columna de regeneración o desorbente a en la que fluye hacia abajo y a contracorriente con respecto a un flujo de CO₂ y vapor de agua. De preferencia el flujo de CO₂ y el vapor de agua se generan mediante calentamiento de una fracción de absorbente pobre desde la parte inferior del desorbente a través de un cambiador de calor calentado con vapor. Desde la parte inferior del adsorbente pobre en desorbente se puede devolver a la columna de absorción. De preferencia hay una sección de lavado en la parte superior del desorbente y el CO₂ y el vapor de agua se extraen desde la parte superior de la columna desorbente a través de una línea y se enfría en un condensador desorbente.

Tanto la columna de absorción como la columna de regeneración (desorbente) están expuestas por lo tanto a absorbentes de amina a temperaturas elevadas y durante largos periodos de tiempo y por lo tanto sufren los problemas de degradación del material y fallo que se han descrito anteriormente. Por lo tanto la columna de la presente invención puede ser una columna de absorción o una columna regeneradora. Más de preferencia, sin embargo, la columna es una columna de absorción.

La totalidad de la superficie interna de una columna puede comprender la composición de poliolefina que se ha descrito anteriormente en el presente documento. Como alternativa, solamente una parte de la superficie interna puede comprender la composición de poliolefina, por ejemplo puede suceder que solamente la superficie interna de la sección de la columna en la que se produce el contacto con el absorbente (denominada sección de contacto) comprenda la composición de poliolefina. Las superficies de otras partes presentes en el interior de la columna, por ejemplo placas de recogida, bandejas, tuberías, también se pueden revestir o revestir con un revestimiento de la composición de poliolefina que se describe en el presente documento.

La columna se puede construir con la composición de poliolefina que se ha descrito anteriormente en el presente documento. Sin embargo, más de preferencia, la columna se construye con hormigón, metal o material compuesto. En este caso, la superficie interna se forma mediante revestimiento del interior de dicha columna con dicha composición de poliolefina. Como alternativa, y de preferencia, la superficie interna se puede formar fijando un revestimiento que comprende la composición de poliolefina al interior de dicha columna.

En algunos revestimientos, los anclajes para unir el revestimiento a las paredes de la columna también comprenden dicha composición de poliolefina. Como alternativa, los anclajes pueden comprender una composición diferente.

Los revestimientos de la presente invención pueden estar en cualquier forma convencional en la técnica. Por ejemplo, los revestimientos pueden estar en forma de láminas, perfiles o tubos, de preferencia láminas y perfiles. El grosor del revestimiento está de preferencia en el intervalo de 0,5-50 mm, más de preferencia 2-20 mm, por ejemplo 4-12 mm.

Las columnas de la presente invención se pueden usar en cualquier procedimiento para capturar un gas ácido, por ejemplo CO₂. Más de preferencia, sin embargo, se usan en procedimientos en los que la amina, en particular una solución acuosa de una o más aminas, se usa como absorbente.

Los absorbentes preferentes para su uso son, por ejemplo, aminas alifáticas o cicloalifáticas que tienen de 4 a 12 carbonos, alcanolaminas que tienen de 4 a 12 carbonos, aminas cíclicas en las que 1 o 2 nitrogenados junto con 1 o 2 grupos alquileo forman anillos de 5, 6 o 7 miembros, mezclas de los que se han mencionado anteriormente y

soluciones acuosadas de las aminas y mezclas mencionadas anteriormente. Los ejemplos representativos de aminas que se pueden usar incluyen monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), dietiletanolamina (DEEA), diisopropilamina (DIPA), aminoetoxietanol (AEE), metildietanolamina (MDEA), piperazina (PZ), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y mezclas de los que se han mencionado anteriormente y soluciones acuosas de los mencionados anteriormente.

La estructura de las columnas de la presente invención es convencional y tal como se ha descrito en la técnica anterior. La Figura 1 ilustra una columna de absorción habitual. La Figura 2 ilustra un aparato habitual que comprende una columna de absorción y una columna de regeneración.

Haciendo referencia a la Figura 1, el gas de combustión, generalmente enfriado, se introduce en una cámara de entrada 1 a la parte inferior de la columna de absorción 2. Desde la cámara de entrada 1, el gas fluye hacia arriba en la columna de absorción y a contracorriente con respecto al absorbente líquido, por ejemplo solución de amina, en una o más secciones de contacto, 3, 4. La columna de absorción ilustrada se proporciona con dos secciones de contacto conectadas en serie 3, 4 pero se puede incluir cualquier número de secciones de ese tipo. Después de salir de las secciones de contacto 3, 4 el gas se lava mediante un flujo de agua a contracorriente en una sección de lavado 5 para retirar cualquier amina en el flujo de gas. El agua de lavado se introduce a través de la línea 6 y se pulveriza en la parte superior de la sección de lavado 5. El agua se recoge en la placa 7 que sigue a continuación de la sección de lavado y se extrae a través de la línea 8. Las gotitas de agua en el flujo de gas lavado de preferencia se extraen en la sección de desnebulización 9 antes de retirar el gas de escape agotado en CO₂ a través de la línea 10. La columna 2 puede comprender varias secciones de agua u otros tipos de secciones de pulido/lavado en la parte superior. Por lo general, un 80-99 % del CO₂ original presente en el gas se extrae por absorción.

El absorbente se introduce en la columna a través de la línea 11 y se pulveriza en la parte superior de la sección de contacto superior 4 por medio de medios de distribución del líquido. La absorbente fluye a través de la sección de contacto superior 4 y se recoge en una placa absorbente 12. El absorbente se extrae a través de la línea 13 y se pulveriza en la parte superior de la sección de contacto inferior 3. Después de fluir a través de la sección de contacto inferior 3 el absorbente y el CO₂ absorbido en el mismo se recoge desde la parte inferior de la columna y se extrae a través de la línea 14.

La temperatura del absorbente en la etapa de absorción es generalmente de aproximadamente 30 a 100 °C, cuando se usa una columna, por ejemplo de 30 a 70 °C en la parte superior de la columna y de 30 a 100 °C en la parte inferior de la columna. La presión global en la etapa de absorción es generalmente de aproximadamente 50 kPa a 2000 kPa, de preferencia de aproximadamente 70 kPa a 1200 kPa, de forma particularmente preferente de 70 kPa a 600 kPa.

Haciendo referencia a la Figura 2 en la columna de regeneración 15 el absorbente rico en CO₂ fluye hacia abajo, a contracorriente con respecto a un flujo de CO₂ liberado y vapor de agua, generado opcionalmente mediante calentamiento de una cierta parte del absorbente en un cambiador de calor de regeneración 16. El absorbente empobrecido sale de la columna de regeneración a través de una salida 17. Una parte de este absorbente empobrecido se introduce en el cambiador de calor de regeneración 16 en el que se calienta para producir absorbente caliente y vapor que se vuelve introducir en la columna de regeneración a través de la línea 18. El calentamiento de la columna desde la parte inferior proporciona un gradiente de temperatura en estado estacionario desde la parte inferior a la parte superior de la columna, en la que la temperatura en la parte superior es de aproximadamente 10 a 50 °C más baja que en la parte inferior, dependiendo del diseño real de la columna. En una columna de regeneración habitual, la temperatura en la parte inferior de la columna es de aproximadamente 120 °C y la temperatura en la parte superior es de aproximadamente 10 a 50 °C más baja.

El absorbente empobrecido que no se introduce en el cambiador de calor de regeneración se recicla de nuevo a la columna de absorción 2 a través de la línea 19 y se enfría en el intercambiador de calor 20 con respecto al absorbente enriquecido en la línea 14. En el intercambiador de calor 20 el absorbente rico en CO₂ relativamente frío se calienta con respecto al absorbente empobrecido relativamente caliente que sale del desorbente a una temperatura de aproximadamente 120 °C.

El CO₂ liberado del absorbente y el vapor de agua se extraen de la columna regeneradora a través de la línea 21. El gas en la línea se enfría en un condensador de reflujo 22 para condensar el agua que se separa del gas restante, que comprende principalmente CO₂ en un separador de CO₂ 23. El CO₂, que se extrae en la línea 24, se puede tratar adicionalmente, por ejemplo mediante secado, compresión y/o deposición. El agua condensada en el separador de CO₂ se extrae a través de la línea 25 y se bombea de nuevo a la parte superior de la columna de regeneración.

Las columnas y los revestimientos de la presente invención también se pueden usar en los procedimientos que se describen en los documentos WO2008/108657, WO2008/063079, WO2008/130244, US 2010/0029466, WO2009/035340, WO2009/108064, WO2010/102877 y WO/2010/142716.

Ejemplos

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ensayos analíticos

Los valores mencionados en la descripción y en los ejemplos se miden de acuerdo con los siguientes ensayos:

- 5 El caudal en estado fundido (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad del polímero en estado fundido. El MFR se determina a 230 °C para PP y a 190 °C para PE. La carga bajo la que se determina el caudal en estado fundido normalmente se indica como un subíndice, por ejemplo MFR₂ se mide bajo una carga de 2,16 kg y MFR₅ se mide bajo una carga de 5 kg.

La densidad se midió de acuerdo con la norma ISO 1183.

- 10 El peso molecular promedio en peso P_w y la distribución de peso molecular (MWD = P_w/P_n en la que P_n es el peso molecular promedio en número y P_w es el peso molecular promedio en peso) se mide con un procedimiento que se basa en la norma ISO 16014-4:2003. Un instrumento 150 CV plus de Waters, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea se usó con columnas HT6E Styragel de 3 x de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol) como disolvente a 140 °C y un caudal constante de 1 ml/min. Por análisis se inyectaron 500 ml de solución de muestra. El conjunto de la
- 15 columna se calibró usando calibración universal (de acuerdo con la norma ISO 16014-2:2003) con patrones de poliestireno (PS) MWD de estrechamiento 10 en el intervalo de 1,05 kg/mol a 11 600 kg/mol. Las constantes de Mark Houwink se usaron para poliestireno y polietileno (K: 19 x10⁻³ dL/g y a: 0,655 para PS, y K: 19 x10⁻³ dL/g y a: 0,725 para PP). Todas las muestras se prepararon mediante disolución de 0,5 – 3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 2 horas a 140 °C y durante otras 2
- 20 horas a 160 °C con Agitación ocasional antes de la toma de muestras en el instrumento de GPC.

El contenido de comonomero se puede determinar de una manera conocida basándose en determinación mediante espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN ¹³C.

- 25 La temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c) y grado de cristalinidad (X_c) se midieron de acuerdo con la norma ISO11357. Las muestras se cortaron a partir de películas de 0,2 mm, moldeadas por compresión. Las mediciones se realizaron en las siguientes condiciones:

Tabla 1

Etapas	Programa de Temperaturas	Tasa de Calentamiento/Enfriamiento	Tiempo
		°C/min	Minutos
1 ^{er} calentamiento	20-225 °C	10	
Isoterma	225 °C		5
Enfriamiento	225-20 °C	-10	
Isoterma	20 °C		1
2 ^o calentamiento	20-225 °C	10	

La T_m y el X_c se determinaron a partir del segundo calentamiento. El grado de cristalinidad (X_c) se calculó usando una en tardía de fusión de un 100 % de PP igual a 209 J/g.

- 30 El contenido de beta se mide mediante difracción de rayos X con ángulo amplio (WAXD). Un barrido de WAXD de una muestra de PP contiene picos de difracción tanto de la fase cristalina alfa (3 picos debidos a los planos (110), (130) y (040)) como de la fase cristalina beta (1 pico debido al plano (300)). Para definir el contenido de beta se usa una proporción empírica de la intensidad (I) de estos picos conocida como el valor K y que se define como sigue a continuación:

$$K = I(300)_{\beta} / I(300)_{\beta} + I(110)_{\alpha} + I(130)_{\alpha} + I(040)_{\alpha}$$

- 35 El módulo de elasticidad se midió de acuerdo con la norma ISO 527. La presión de tracción elástica y la tensión de tracción elástica se midieron de acuerdo con la norma ISO 527-2.

La temperatura de deflexión por calor se midió de acuerdo con la norma ISO-75-2.

La temperatura de reblandecimiento Vicat B50 (50N) se midió de acuerdo con la norma ISO 306.

La resistencia al impacto de Charpy, con escotadura (23 y -20 °C) se midió de acuerdo con la norma ISO 179/1eA.

Envejecimiento acelerado de PP-H-100 y BE60-7032 con antioxidantes adicionales

1a. Se usaron láminas de PP-H-100 disponibles en el mercado sin anclaje y que tienen un tamaño de aproximadamente 20 x 30 cm, con un grosor de 8 mm.

1b. Para la preparación de BE60-7032 con antioxidantes extra, se combinó una MB con la composición; un 94 % de BE60-7032 + un 5 % de Irganox 1330 + un 1 % de SHT. A continuación se añadió un 10 % de esta MB a BE60-7032 para la combinación de la composición preferente. Los gránulos con la composición preferente a continuación se moldearon mediante compresión en placas con las dimensiones: 70 mm x 40 mm x 8 mm

2. Las muestras para el ensayo se prepararon usando una sierra de cinta/sierra circular como sigue a continuación.

a. Para ensayos de tracción las muestras se molieron hasta patrón con forma de hueso convencional (multifinalidad de tipo 1B).

b. Para medición con calorimetría de barrido diferencial (DSC); las muestras se estropearon con microtomo a partir de la superficie de láminas no expuestas y expuestas (70 x 10 x 8 mm), 0-100 µm, peso de la muestra de 1-2 mg.

c. Para la medición de la cantidad de antioxidante (AO) presente; lámina de tamaño: 60 x 60 x 8 mm o 70 x 40 x 8 mm.

3. Todas las muestras se marcaron con un número para asegurar la trazabilidad especialmente para el cálculo del hinchamiento.

4. Todas las piezas de ensayo se sumergieron en recipientes de vidrio de 2 litros. Las muestras se ataron a una rejilla fabricada con acero inoxidable resistente a ácidos. Esto se realizó para asegurar una buena distancia entre las muestras.

5. Los recipientes se rellenaron con una solución acuosa de MEA al 30 % y se regularon a una temperatura de 95 °C, 80 °C o 60 °C.

6. El número máximo de muestras colocadas en cada cámara fue: 8 patrones con forma de hueso convencionales, 6 piezas de ensayo con un tamaño de 60 x 60 x 8 mm o 70 x 40 x 8 mm y 6 piezas de ensayo con un tamaño de 70 x 10 x 8 mm.

7. No se realizó agitación. Cuando se someten a ensayo las muestras PP-H-100 disponibles en el mercado que contenían IRGANOX 1010, AO168 y DSTDP, la solución de MEA acuosa al 30 % para el recipiente a 95 °C se cambió cada semana y para el recipiente a 80 °C cada semana se sustituía un 50 % de la solución acuosa de MEA al 30 %. Cuando se someten a ensayo las muestras de BE60-7032 que contiene IRGANOX 1010, IRGANOX 1330, SHT y DSTDP se usó cualquiera de una solución acuosa de MEA al 30 % nueva o usada (como se ha descrito anteriormente). La amina usada es una amina que se ha usado para captura de CO₂ durante un periodo de tiempo considerable en una planta de ensayo, y que contiene cantidades reales de productos de degradación de amina y contaminaciones. Para la amina usada no se realizaron cambios en las soluciones durante el periodo de ensayo, solamente rellenar para asegurar que todas las muestras estaban cubiertas con líquido durante todo el periodo de ensayo.

8. Las muestras para mediciones de DSC y AO se tomaron después de 1, 2, 3, 5, 8, 12 y/o 20 semanas. Para el ensayo de tracción las muestras midieron antes del envejecimiento y después de 8, 12 and 20 semanas.

9. La DSC se realizó en material tomado a partir de la superficie de la lámina. Se retiraron trozos de capa con un grosor de 100 µm, seguido de un trozo adicional de 100 µm. Ambas piezas de ensayo se analizaron por DSC para evaluar cambios en cristales beta.

10. Medición de AO. Se tomaron placas con un tamaño de 6 x 6 cm, grosor de 8 mm de los recipientes y a continuación se cortaron/molieron empolvó con un tamaño de 1 mm. El polvo se mezcló hasta una mezcla homogénea, a continuación se extrajo en disolventes adecuados. Las soluciones se filtraron para retirar el polvo. A continuación las soluciones se inyectaron en una máquina de HPLC (Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento). Para asegurar la calidad de los resultados siempre se usa un patrón conocido junto con las muestras. Además la técnica de extracción se realiza usando un patrón interno.

11. Las mediciones de AO se usaron para calcular la duración de vida para la lámina como sigue a continuación:

A partir de los resultados de HPLC se han realizado curvas de agotamiento como una función del tiempo de almacenamiento en las diferentes condiciones de almacenamiento de los diferentes AO. Parece que la reducción de AO como una función del tiempo es logarítmica, por lo tanto a partir de la relación de ln (AO concs) con respecto al tiempo, se ha calculado el tiempo hasta que [AO] = 1 ppm en las diferentes condiciones. Poniendo estos resultados en una representación de Arrhenius se predice el tiempo hasta que la concentración de AO = 1 ppm a cualquier temperatura.

Procedimientos de ensayo

1. Determinación de la cantidad de AO presente en muestras no envejecidas y envejecidas

Procedimiento	Cromatografía Líquida
Instrumento	Agilent 1100
Tipo de muestra de ensayo	Placa individual a menos que se de otro modo

Condiciones de cromatografía:

Columna: C-18

Fase móvil: Gradiente de agua/AcN/IPA

Detector: UV, 276 nm

- 5 2. Ensayo de Hinchamiento por absorción de acuerdo con la norma DS/ EN ISO 16101:2004 B.2.1. Resistencia al Hinchamiento por Absorción

Líquido de inmersión	Monoetanolamina, MEA, solución acuosa al 30 %
Receptáculo	Cámara de calor
Tipo de Muestra de	Lámina de 0,8 x 4 x 7 cm de grosor
Condiciones del ensayo	Las muestras se sumergen completamente en el líquido a las diferentes temperaturas que se muestran. Las muestras se retiran del líquido, se almacenan en una cámara climatizada a 23 °C y se pesan. La masa se pesa después de los intervalos especificados
Definiciones	% de aumento de masa
Procedimiento	10 % de desviación estándar
incertidumbre:	

3. Ensayo de Tracción - De acuerdo con la norma ISO 527-2

Instrumento	Zwick Z010 con Macro extensómetro
Tipo de muestra de ensayo	Multifinalidad de tipo 1B, molida a partir de las placas suministradas con un grosor de 5 mm y 8 mm. El ancho de las muestras de ensayo es de 10 mm.
Condiciones del ensayo	Velocidad de ensayo de 50 mm/min.

Módulo de elasticidad 1 mm/min

Módulo de elasticidad, MPa - (el módulo de elasticidad en tensión) – la pendiente de una línea secante entre un 0,05 % y un 0,25 % de presión en una curva de tensión-presión.

- 10 Tensión/presión de tracción elástica, MPa / % - tensión/presión de tracción que corresponde al límite de fluencia (un aumento en la presión no da como resultado un aumento de la tensión).

Presión de tracción en la ruptura, % - presión de tracción que corresponde al punto de ruptura

Tensión de tracción en la ruptura, MPa - tensión de tracción que corresponde al punto de ruptura

4. Investigación con microscopía

Equipo de preparación:	Leica RM2165 (Microtomo rotacional)
Microscopio:	Zeiss Axiophot (Microscopio de luz transmitida)
Técnica de contraste:	Pol. de luz transmitida/campo de luz y campo de luz/oscuridad transmitida en placa λ

- 15 5. Calorimetría de Barrido Diferencial DSC - De acuerdo con la norma ISO11357-3

Instrumento Perkin	Elmer Diamond Hyper DSC
Tipo de muestra de ensayo	Láminas moldeadas por compresiones puestas a 95 °C. Troceadas con microtomo desde la superficie de la lámina expuesta, 0-100 μ m, peso de la muestra de 1-2 mg.
Condiciones del ensayo	1. Calentamiento de 20 a 225 °C Enfriamiento de 225 a 20 °C 2. Calentamiento de 20 a 225 °C
Tasa de Calentamiento / Enfriamiento	10 °C/min
Número de paralelas	3
Definiciones	
Temperatura de fusión, T _m	- Pico de fusión en °C
Temperatura de cristalización, T _c	- Pico de cristalización en °C

Entalpía de fusión, ΔH

- el calor necesario para fundir el material a presión constante, J/g

Evaluación del material disponible en el mercado

Ensayo de placas de PP-H-100 que contienen IRGANOX 1010, AO168 y DSTDP

Las placas de PP H-100 sin envejecer comprendían en la siguiente composición de antioxidante tal como se determina con el procedimiento que se ha descrito:

IRGANOX 1010	2680 ppm en peso
AO168	1170 ppm en peso
AO168-ox	370 ppm en peso
DSTDP	4950 ppm en peso

5 1) Determinación de la cantidad de AO presente en muestras sin envejecer

La cantidad de antioxidantes presentes en placas envejecidas en solución acuosa de MEA al 30 % a diferentes temperaturas (ppm en peso) se muestra en la tabla que sigue a continuación. AO168-ox es la forma oxidada del fosfito de AO168, es decir el fosfato.

Tabla 2

60 °C						
Aditivo	0 semana	1 semana	2 semanas	3 semanas		8 semanas
AO101 0	2680	2810	2710	2750		2740
AO168	1170	1250	1210	1230		1240
AO168 -ox	370	300	290	290		280
DSTDP	4950	4850	4850	4900		4700

80 °C							
Aditivo	0 semana	1 semana	2 semanas	3 semanas	5 semanas	8 semanas	20 semanas
AO101 0	2680	2700	2330	2110	1700	1430	290
Aditivo	0 semana	1 semana	2 semanas	3 semanas	5 semanas	8 semanas	20 semanas
AO168	1170	1240	1190	1230	1150	1190	1000
AO168 -ox	370	310	280	280	290	280	270
DSTDP		4800	4700	4450		3700	1650

95 °C							
Aditivo	0 semana	1 semana	2 semanas	3 semanas	5 semanas	8 semanas	20 semanas
AO101 0	2680	2260	1630	1200	570	170	<10
AO168	1170	1230	1170	1190	1100	1090	390
AO168 -ox	370	310	280	290	280	270	200
DSTDP	4950	4800	4250	3850		1600	<10

El IRGANOX 1010 (también abreviado AO1010) es el antioxidante con la reducción de la concentración más elevada en todas las condiciones, lo más probablemente debido a la baja estabilidad hidrolítica en condiciones alcalinas.

También se realizó una predicción de duración de vida basándose en los resultados del agotamiento del IRGANOX 1010 a partir de placas de PP-H 100 (8 mm de grosor) almacenadas en solución acuosa de MEA al 30 % a 60 °C, 80 °C y 95 °C.

La relación logarítmica entre la concentración de IRGANOX 1010 en PP-H 100 y el tiempo de exposición en solución acuosa de MEA al 30 % a 2 temperaturas diferentes se muestra en la figura 3a que sigue a continuación.

Usando los resultados hasta 8 semanas a 95 °C, se obtuvo una predicción de la concentración de IRGANOX 1010 = 1 ppm después de 23 semanas. Esto se confirmó por los resultados obtenidos a partir del ensayo a las 20 semanas.

También teniendo en cuenta los resultados después de 20 semanas a 80 °C, se espera que el IRGANOX 1010 tenga 1 ppm después de 72 semanas (predicho 89 semanas después de 8 semanas) a 80 °C.

Poniendo los resultados en una representación de Arrhenius (Figura 3b) se calculó que el tiempo hasta que AO = 1 ppm a 75 °C era de aproximadamente 150 semanas (3 años) para PP-H-100 en una solución acuosa de MEA al 30 %. Sin embargo, algunos factores que pueden aumentar la duración de vida son: (i) una cierta parte del IRGANOX 1010 hidrolizado puede tener un efecto antioxidante, (ii) en este estudio las placas se expusieron a amina desde ambos lados mientras que en las condiciones de operación sólo se producirá desde un lado e (iii) la poliolefina que carece de AO aún tendrá una cierta duración de vida.

Estos resultados muestran que teniendo en cuenta todos los factores, se predice que una duración de vida de las láminas de PP H-100 con un grosor de 8 mm, continuamente expuestas a una solución acuosa de MEA al 30 % a 75 °C, desde un lado, está en el intervalo de 7 - 8 años.

2) Ensayo de absorción

Tabla 3

Aumento de peso en %	1 semana	2 semanas	3 semanas	5 semanas	8 semanas	20 semanas
Temp: 60 °C	0,0	0,0	0,0	ND	0,03	ND
Temp: 80 °C	0,0	0,05	0,07	0,11	0,15	0,28
Temp: 95 °C	0,06	0,1	0,15	0,26	0,32	0,51

El peso por hinchamiento de PP-H 100 es muy bajo incluso a 95 °C

3) Ensayo de Tracción

Tabla 4

	Mód. Elast., MPa	Límite elástico, MPa	Tensión elástica, %	Tensión en la ruptura, MPa	Presión en la ruptura, %
Referencia	1630	30,4	7,9	24,1	310
8 semanas, 60 °C	1490	30,9	9,2	24,8	250
8 semanas, 80 °C	1430	30,6	10,5	23,4	200
8 semanas, 95 °C	1400	30,2	11,3	23,4	200
20 semanas, 60 °C	1500	31	9,3	23,2	260
20 semanas, 80 °C	1400	29,8	10,6	24	300
20 semanas, 95 °C	1400	30	11,2	23,9	270

Los materiales de referencia están sin envejecer. Todos los cambios en las propiedades mecánicas después de 20 semanas en las diferentes condiciones son menores.

4) Investigación con microscopía

Los resultados se muestran en la Figura 4.

- 5 La Figura 4a es una muestra de referencia sin exponer. El lado en la parte izquierda es una imagen de LM de una sección transversal con microtomo. El lado en la parte derecha es una imagen de SEM de la superficie.

La Figura 4b son placas de PP-H-100 que se han expuesto durante 20 semanas en una solución acuosa de MEA al 30 % a 95 °C. El lado en la parte izquierda es una imagen de LM de una sección transversal con microtomo. El lado en la parte derecha es una imagen de SEM de la superficie.

- 10 No se observaron diferencias significativas en la morfología o en la superficie después de 20 semanas de exposición. Las estructuras observadas en la superficie (imágenes de SEM) están causadas por artefactos (huellas dactilares) y cantidades variables de arañazos en el molde que proporcionan algunas variaciones en la reproducción de la superficie. No se observaron microfisuras.

5. DSC

- 15 Los resultados se muestran en la tabla que sigue a continuación y en el gráfico en la Figura 5 en la que la Figura 5a muestra la curva de DSC del material de referencia, la Figura 5b muestra las curvas de DSC del material de referencia en comparación con las muestras expuestas durante 1, 2, 3, y 8 semanas y la Figura 5c muestra las curvas de DSC de las muestras expuestas durante 8 y 20 semanas.

Tabla 6

	1. fusión				2. fusión				Enfriamiento	
	Beta		Alfa		Beta		Alfa		Delta H	Pico
	Delta H	Pico	Delta H	Pico	Delta H	Pico	Delta H	Pico		
	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)
Referencia	55	14 2,3	40	16 1	70	14 6	25	16 3	-80	12 2
1 semana	57	14 2,3	41	16 1	70	14 6	26	16 3	-80	12 2
2 semanas	57	14 2,4	40	16 1	72	14 6	26	16 3	-80	12 2
3 semanas	46	14 1,5	45	16 0	75	14 6	26	16 0	-80	12 2
8 semanas	60	14 2,5	39	16 1	71	14 6	25	16 3	-79	12 2
20 semanas	56	14 3,1	38	16 1	67	14 6	26	16 0	-81	12 2

20

La DSC no muestra cambios significativos en la fase β debido a exposición a 95 °C, 20 semanas.

Ensayo de placas de BE60-7032 que contienen IRGANOX 1010, IRGANOX 1330, DSTDP y SHT

Las placas no envejecidas comprendían la siguiente composición tal como se determina con el procedimiento que se describe:

IRGANOX 1010	2880 ppm en peso
AO 1330	4250 ppm en peso
DSTDP	4900 ppm en peso
SHT	1000 ppm en peso

25

1) Determinación de la cantidad de AO presente en muestras sin envejecer

La cantidad de antioxidantes presentes en placas envejecidas en soluciones de amina a diferentes temperaturas (ppm en peso) se muestra en la tabla que sigue a continuación.

Envejecido en la solución acuosa de AMP y AEP usada (ppm en peso)

Tabla 7

80 °C

Aditivo	0 semana	1 semana	2 semanas	3 semanas	5 semanas	8 semanas	12 semanas
AO 1010	2880	2720	2650		2400	1880	1540
AO 1330	4250	4490	4030		4140	3920	3850
DSTDP	4900	4550	4500		4400	4150	4000

95 °C

Aditivo	0 semana	1 semana	2 semanas	3 semanas	5 semanas	8 semanas	20 semanas
AO 1010	2880	2570	2230		1080	470	30
AO 1330	4250	4050	4200		3940	4200	3700
DSTDP	4900	4650	4450		3650	2600	1350

Envejecido en la nueva solución acuosa de MEA al 30 % (ppm en peso)

Tabla 8

80 °C

Aditivo	0 semana	1 semana	2 semanas	3 semanas	5 semanas	8 semanas	12 semanas
AO 1010	2880	2750	2620	2500	2050	1750	1500
AO 1330	4250	4450	4430	4150	4050	4340	4170
DSTDP	4900	4850	4550	4450	4200	3700	3150

95 °C

Aditivo	0 semana	1 semana	2 semanas	3 semanas	5 semanas	8 semanas	20 semanas
AO 1010	2880	2550	1900	1340	820	520	120
AO 1330	4250	4150	4470	4470	4160	4020	3940
DSTDP	4900	4600	4050	3500	2600	2000	1050

5

El ensayo se realizó en dos aminas diferentes, es decir solución acuosa al 30 % de MEA disolución acuosa de una mezcla de AEP y AMP, que se usó para captura de carbono durante varios meses. El razonamiento para la selección de disolventes es aclarar si hay una diferencia significativa entre diferentes aminas y también investiga si los productos de degradación de amina tienen un efecto perjudicial en el polipropileno.

- 10 Los resultados muestran que el IRGANOX 1330 no se agota de forma significativa después de su exposición a cualquiera de las dos soluciones.

También se realizó una predicción de duración de vida basándose en los resultados de agotamiento de IRGANOX 1010+A01330 a partir de las placas de BE60-7032 (8 mm de grosor) almacenadas en la nueva solución acuosa de MEA al 30 % y la solución acuosa usada de AMP y AEP a 80 °C y 95 °C.

- 15 La relación logarítmica entre la concentración de AO (IRGANOX 1010+A01330) en placas de BE60-7032 y el tiempo de exposición tanto en la nueva solución acuosa de MEA al 30 % como en la solución acuosa usada de AMP y AEP a 80 ° y 95 °C se muestran las Figuras 6a y 6b que siguen a continuación.

Con el uso de las ecuaciones como se muestra en las figuras, se puede calcular el tiempo hasta la concentración de IRGANOX 1010 + IRGANOX 1330 = 1 ppm, y los resultados se muestran en comparación con los resultados del PP-H 100 disponible en el mercado en la tabla que sigue a continuación.

20

Tabla 9

	95 °C	80 °C
PP-H 100 (en un 30 % de MEA nueva)	20 semanas	72 semanas
BE60-7032 + IRGANOX 1330 + SHT (en un 30 % de MEA nueva)	183 semanas	424 semanas
BE60-7032 + IRGANOX 1330 +SHT (en solución acuosa usada de AMP y AEP)	166 semanas	361 semanas

Estos resultados muestran un tiempo prolongado más de 5 veces hasta AO = 1 ppm mediante la adición de IRGANOX 1330 y SHT tanto a 95 °C como a 80 °C.

- 5 Poniendo los resultados en una representación de Arrhenius (Figura 6c) se calculó que el tiempo hasta AO = 1 ppm a 75 °C era de aproximadamente 650 semanas (12,5 años) tanto para la nueva solución de MEA como para la solución de amina usada.

- 10 Teniendo en cuenta todos los factores se ha predicho una duración de vida del BE60-7032 con un grosor de 8 mm con IRGANOX 1330 y SHT, expuesto continuamente a la solución acuosa de amina (nueva o usada) a 75 °C, por un lado, que es > 15 años, lo más probable de aproximadamente 20 años.

Ensayo en placas dobles

- 15 Todo el ensayo que se ha descrito anteriormente, se realizó en placas con un grosor de 8 mm en una solución de MEA acuosa al 30 %, es decir, exposición a amina en ambos lados. Para simular mejor las condiciones reales en las que la exposición a amina solamente se produce desde un lado, se soltaron dos placas de 8 mm en conjunto dando un grosor total de 16 mm. Las placas tanto de 8 mm como de 16 mm se envejecieron durante 15 semanas en una solución acuosa de MEA al 30 % a 80 °C y 95 °C, y el contenido de los antioxidantes restantes se analizó.

Antioxidantes (ppm) en la casa antes de envejecimiento:

Tabla 10

IRGANOX 1010	2880
IRGANOX 1330	4250
IRGANOX 1010 + IRGANOX 1330	7130
DSTDP	4900

- 20 Antioxidantes (ppm) en las placas envejecidas en MEA al 30 % nueva (ppm en peso) durante 15 semanas:

Tabla 11

Muestra	AO1010	AO1330	AO1010 + AO1330	DSTDP
80 °C, lado A, placa doble	1580	4010	5590	3350
80 °C, lado B, placa doble	1610	3970	5580	3400
95 °C, lado A, placa doble	50	3780	3830	880
95 °C, lado B, placa doble	30	3910	3940	860
80 °C, placa individual	1390	4280	5670	3000
95 °C, placa individual	10	4040	4050	700
Placas individuales				

El tiempo hasta la concentración de IRGANOX 1010 + IRGANOX 1330 = 1 ppm se calculó basándose en los resultados hasta 15 semanas de envejecimiento:

Tabla 12

	95 °C	80 °C
BE60-7032 + IRGANOX 1330 (en un 30 % de MEA nueva)	223 semanas	495 semanas

El agotamiento de AO como una función del tiempo se muestra en la Figura 7a.

Estos resultados muestran una reducción muy pequeña de las concentraciones de IRGANOX 1330 tanto a 80 °C como a 95 °C. Puede haber diferentes razones para esto:

- a) La estabilidad hidrolítica muy buena de IRGANOX 1330
- b) IRGANOX 1010 y el IRGANOX 1010 hidrolizado pueden reaccionar más rápido que el IRGANOX 1330 con radicales peroxi, parando la degradación del polímero. Con esto, las moléculas de IRGANOX 1330 se "protegen" siempre y cuando existan moléculas de IRGANOX 1010 e IRGANOX 1010 hidrolizado en el polímero.

Predicción de la duración de vida a 65 °C

Poniendo estos resultados en una representación de Arrhenius, como se muestra en la figura 7b, se puede calcular una duración de vida del revestimiento BE60-7032 con un grosor de 8 mm con IRGANOX 1330, expuesto continuamente a la solución de MEA al 30 % a 65 °C.

Este cálculo muestra una duración de vida de 1300 semanas (25 años) a 65 °C con exposición a amina en dos lados. Usando el cambio de la concentración de IRGANOX 1010 + IRGANOX 1330 para la predicción de la duración de vida, las predicciones realizadas después de un breve periodo de almacenamiento (por ejemplo, 15 semanas) estarán influidas principalmente por la hidrólisis de IRGANOX 1010. Las predicciones de duración de vida por lo tanto son subestimaciones.

Teniendo en cuenta todos los factores, se ha predicho que una duración de vida del revestimiento con un grosor de 8 mm con IRGANOX 1330, expuesto continuamente a una solución de MEA al 30 % (nueva o usada) a 65 °C, desde un lado, es > 25 años, lo más probablemente también > 30 años.

2) Ensayo de absorción

Nueva amina

Tabla 13

Temp.: 80 °C	1 semana	2 semanas	3 semanas	8 semanas	12 semanas
Aumento de peso en %	0,0	0,07	0,06	0,17	0,21
Temp.: 95 °C	1 semana	2 semanas	3 semanas	8 semanas	12 semanas
Aumento de peso en %	0,08	0,11	0,17	0,52	0,53

Nueva amina - placa doble, muestras soldadas

Tabla 14

Temp.: 80 °C	15 semanas
Aumento de peso en %	0,22
Temp.: 95 °C	15 semanas
Aumento de peso en %	0,74

Amina usada

Tabla 15

Temp.: 80 °C	1 semana	2 semanas	3 semanas	8 semanas 12 semanas
Aumento de peso en %	0,0	0,0	ND	0,09 0,10
Temp.: 95 °C	1 semana	2 semanas	3 semanas	8 semanas 12 semanas
Aumento de peso en %	0,07	0,09	NA	0,24 0,33

El peso hinchado de PP-H 100 es muy bajo incluso a 95 °C en la amina tanto usada como nueva.

3) Resistencia a la tracción

Nueva amina

Tabla 17

	Mód. Elast., MPa	Límite elástico, MPa	Tensión elástica, %	Tensión en la ruptura, MPa	Presión en la ruptura, %
Referencia	1400	29,3	8,1	24,1	250
8 semanas, 80 °C	1310	30,2	10,6	22	250
12 semanas, 80 °C	1300	30,2	10,7	22,7	260
8 semanas, 95 °C	1310	29,9	11,6	22,6	210
12 semanas, 95 °C					

5

Amina usada

Tabla 18

	Mód. Elast., MPa	Límite elástico, MPa	Tensión elástica, %	Tensión en la ruptura, MPa	Presión en la ruptura, %
Referencia	1400	29,3	8,1	24,1	250
8 semanas, 80 °C	1320	30,4	10,4	22,3	160
12 semanas, 80 °C	1240	30	11	21,1	200
8 semanas, 95 °C	1290	30	11,3	21,7	140
12 semanas, 95 °C	1200	29,5	11,8	22,1	240

Todos los materiales de referencia están sin envejecer. Todos los cambios en las propiedades mecánicas después de 8 y 12 semanas en las diferentes condiciones son menores.

10

4) Investigación con Microscopía

Los resultados se muestran en la Figura 8.

La Figura 8a es una muestra de referencia. El lado en la parte izquierda es una imagen de LM de una sección transversal con microtomo. El lado en la parte derecha es una imagen de SEM de la superficie.

15

La Figura 8b son placas de BE60-7032 que se han expuesto durante 12 semanas en MEA al 30 % en una solución acuosa a 95 °C (MEA nueva). El lado en la parte izquierda es una imagen de LM de una sección transversal con microtomo. El lado en la parte derecha es una imagen de SEM de la superficie.

20

La Figura 8c son placas de BE60-7032 que se han expuesto durante 12 semanas en una solución acuosa de amina a 95 °C (mezcla de AMP/AEP usada). El lado en la parte izquierda es una imagen de LM de una sección transversal con microtomo. El lado en la parte derecha es una imagen de SEM de la superficie.

No se observaron diferencias significativas en la morfología y en la superficie después de una exposición de 12 semanas. Las estructuras observadas en la superficie (imágenes de SEM) están causadas por artefactos (huellas dactilares) y cantidades variables de arañazos en el molde que proporcionan algunas variaciones en la reproducción de la superficie. No se observaron microfisuras en ninguna de las muestras inspeccionadas.

5. DSC

Los resultados se muestran en las tablas que siguen a continuación en los gráficos en la Figura 9 en la que la Figura 9a muestra la curva de DSC del material de referencia, la Figura 9b muestra las curvas de DSC del material de referencia en comparación con las muestras expuestas a la nueva amina durante 3, 8 y 12 semanas y la Figura 9c muestra las curvas de DSC del material de referencia en comparación con las muestras expuestas a la amina usada durante 8 y 12 semanas.

Nueva amina

Tabla 19

	1. fusión				2. fusión				Enfriamiento	
	Beta		Alfa		Beta		Alfa			
	Delta H	Pico	Delta H	Pico	Delta H	Pico	Delta H	Pico	Delta H	Pico
	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)
Referencia	50	145	39	160	67	146	25	163	-78	121
3 semanas	66	146	33	162	70	147	25	163	-78	123
8 semanas	80	146	32	162	76	147	28	160	-81	123

10 Amina usada

Tabla 20

	1. fusión				2. fusión				Enfriamiento	
	Beta		Alfa		Beta		Alfa			
	Delta H	Pico	Delta H	Pico	Delta H	Pico	Delta H	Pico	Delta H	Pico
	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)
Referencia	50	145	39	160	67	146	25	163	-78	121
2 semanas + 2 días	61	145	36	161	68	146	23	163	-78	122
8 semanas	73	146	32	162	72	146	25	163	-80	122
12 semanas	62	146	35	161	67	147	26	161	-81	122

Envejecimiento a 130 °C después de envejecimiento en solución de amina a 95 °C

a) Muestra P1 y P2

- 15 Las composiciones de la Muestra P1 y la Muestra P2 usadas en el ensayo se muestran en la tabla que sigue a continuación. Ambas muestras se basan en el mismo polímero. La Tabla 21, que sigue a continuación, muestra la composición de antioxidante tal como se analiza antes de su envejecimiento, mientras que la concentración de SHT es la concentración tal como se añade, y no se analizó.

Tabla 21

Muestra	Polímero		AO1010 (ppm)	AO1330 (ppm)	DSTDP (ppm)	SHT (ppm)
P1	BE60-7032 (PP-H 100)	Homopolímero de polipropileno β- nucleado	2680	0	4950	0
P2	BE60-7032	Homopolímero de polipropileno β- nucleado	2530	4900	4900	1000

Inicialmente y antes del envejecimiento en este estudio, las Muestras P1 y P2 se envejecieron en una solución de piperazina/ AMP (piperazina 0,45 M + AMP 0,9 M) (pH - 12,5) a 95 °C, P1 durante 36 semanas y P2 durante 52 semanas. La medición de los antioxidantes añadidos se ilustra en las figuras 10a y 10b para IRGANOX 1010 y AO1020 en combinación con IRGANOX 1330, respectivamente. No se encontró nada de IRGANOX 1010 mensurable en P1 o P2 después de 32 semanas, mientras que un 65 % del IRGANOX 1330 permanece en la Muestra P2 después de 1 año (52 semanas) de envejecimiento.

Aunque no permanece nada de IRGANOX 1010 en la Muestra P1 las propias mecánicas después de 36 semanas de envejecimiento permanecen casi sin cambios. Además para la Muestra P2 las propiedades mecánicas permanecen casi sin cambios después de 52 semanas de envejecimiento.

Estas muestras envejecidas previamente se colocaron en un horno a 130 °C, con aire en circulación (es decir temperatura más elevada y acceso más fácil a oxígeno en comparación con el envejecimiento en la solución de piperazina + AMP) y se inspeccionaron visualmente hasta 14 semanas de envejecimiento a 130 °C, a continuación las muestras se sometieron a ensayo de tracción mecánica.

B) Muestra P5 y P10

Las composiciones de la Muestra P5 y de la Muestra P10 se muestran en la tabla 22. Ambas composiciones se basan en el mismo polímero. La Tabla 22, que sigue a continuación, muestra la composición de antioxidante tal como se analiza antes de envejecimiento, mientras que la concentración de SHT es la concentración tal como se añade, y no se analizó.

Tabla 22

Muestra	Polímero		AO1010 (ppm)	AO 1330 (ppm)	SHT (ppm)
P5	Polvo inestable de BE	homopolímero de α - polipropileno nucleado	0	4500	
P1	BE	α - nucleado	0	4400	
0	polvo inestable	homopolímero de polipropileno			

Inicialmente las Muestras P5 y P10 se envejecieron en una solución de piperazina/ AMP (piperazina 0,45 M + AMP 0,9 M) (pH -12,5) a 95 °C, durante 12 semanas. Los antioxidantes restantes son como se muestran en la Tabla 23, que sigue a continuación.

Tabla 23

	Polímero		AO1010 (ppm)	AO 1330 (ppm)
P5	Polvo inestable de BE	homopolímero de α - polipropileno nucleado	0	3270
P10	Polvo inestable de BE	homopolímero de polipropileno α - nucleado	0	3300

Estas muestras envejecidas previamente se colocaron en un horno a 130 °C, con aire en circulación (es decir temperatura más elevada y acceso más fácil a oxígeno en comparación con el envejecimiento en la solución de piperazina + AMP) y se inspeccionaron visualmente hasta 14 semanas de envejecimiento a 130 °C, a continuación las muestras se sometieron a ensayo de tracción mecánica.

c) El efecto de piperazina + AMP en antioxidantes y polímero

Las muestras con un grosor de 1 mm de la Muestra P3 (polímero de PP sin antioxidantes añadidos) se envejecieron en aire, agua y una solución de piperazina/ AMP (piperazina 0,45 M + AMP 0,9 M) (pH - 12,5) a 95 °C hasta que se produce un fallo de fragilidad con el tiempo, y las masas envejecen durante 32 semanas en piperazina + AMP extra envejecida a 130 °C hasta fragilidad. Las muestras se inspeccionaron visualmente y se doblaron 180° cada semana hasta el fallo.

Ensayo de Tracción - De acuerdo con la norma ISO 527-2

Instrumento Zwick Z010 con Macro extensómetro
Tipo de muestra de ensayo Multifinalidad de tipo 1B, Moldeada por compresión y

molida, grosor de 8 mm
Condiciones del ensayo Velocidad del ensayo 50 mm/min.
Módulo de elasticidad 1 mm/min

Definiciones

Módulo de elasticidad, MPa - (el módulo de elasticidad en tensión) – la pendiente de una línea secante entre un 0,05 % y un 0,25 % de presión en una curva de tensión-presión.

5 Tensión/presión de tracción elástica, MPa / % - tensión/presión de tracción que corresponde al límite de fluencia (un aumento de la presión no da como resultado un aumento de la tensión).

Presión de tracción en la ruptura, % - presión de tracción que corresponde al punto de ruptura

Tensión de tracción en la ruptura, MPa - tensión de tracción que corresponde al punto de ruptura.

Resultados y discusiones

10 La Tabla 24, que sigue a continuación, muestra el tiempo hasta que el primer signo visual de degradación superficial de las muestras P1, P2, P5 y P10 dado en días a 130 °C con envejecimiento en aire después de haber envejecido previamente las muestras en la mezcla mencionada anteriormente de solución de piperazina/ AMP (piperazina 0,45 M + AMP 0,9 M) (pH - 12,5) para los periodos de tiempo identificados anteriormente.

Tabla 24

Muestra	tiempo hasta el primer signo visual de degradación superficial (días)
P1	72
P2	> 96
P5	> 96
P10	> 96

15 Los primeros signos de degradación superficial de la Muestra P1 después de 72 días se muestran en la Figura 11, junto con la Muestra P2 envejecida durante 86 días, y la Muestra 3 (PP sin antioxidante añadido, envejecido previamente durante 32 semanas en solución de piperazina/ AMP (piperazina 0,45 M + AMP 0,9 M) (pH - 12,5) y el primer signo de degradación superficial después de 12 días a 130 °C, y totalmente frágil después de 24 días a 130 °C, como se muestra en la figura 11.

20 La Figura 25, que sigue a continuación, muestra el cambio en las propiedades mecánicas de las Muestras P2, P1, P5 y P10 como una función de

Tabla 25

Tiempo en Piperazina + AMP a 95 °C	Tiempo en aire a 130 °C	Muestra	Mód. Elást. (Mpa)	Límite elástico (Mpa)	Tensión elástica (%)	Tensión en la ruptura (Mpa)	Presión en la ruptura (%)
Ref	-	P2	1320	32	8	16	103
8 semanas	-	P2	1330	30	12	21	85
52 semanas	-	P2	1310	31	12	17	84
52 semanas	4 semanas	P2	1390	31	11	16	78
52 semanas	14 semanas	P2	1370	32	10	20	64

(continuación)

Tiempo en Piperazina + AMP a 95 °C	Tiempo en aire a 130 °C	Muestra	Mód. Elást. (Mpa)	Límite elástico (Mpa)	Tensión elástica (%)	Tensión en la ruptura (Mpa)	Presión en la ruptura (%)
Ref	-	P1	1425	31	8	22	190
8 semanas	-	P1	1400	30	11	23	200
36 semanas	-	P1	1305	30	14	19	110
36 semanas	4 semanas	P1	1290	29	14	17	76
36 semanas	14 semanas	P1	1110	30	14	20	76
Ref	-	P5	2080	39	5	24	18
12 semanas	4 semanas	P5	1850	37	5	26	22
12 semanas	14 semanas	P5	2060	37	4	28	20
Ref	-	P10	2080	40	5	24	17
12 semanas	4 semanas	P10	1840	37	5	26	34
12 semanas	14 semanas	P10	2090	37	4	28	22

a) Muestra P1 y P2

5 Las propias mecánicas como se muestra en la Tabla 25 presentan pocas variaciones durante el envejecimiento de límite elástico, tensión elástica y tensión en la ruptura tanto de P1 como de P2. El módulo de elasticidad y la presión en la ruptura como una función del envejecimiento se observan tal como se muestra en la Figura 12.

10 La reducción del módulo de elasticidad y de la presión en la ruptura de la Muestra P1 muestra claramente que la degradación del polímero ha comenzado y que lo más probablemente dé como resultado un polímero totalmente frágil después de varias semanas de envejecimiento extra a 130 °C como se observa para la Muestra P3 sin antioxidante añadido (Figura 2). En la bibliografía, para el envejecimiento de polímeros a menudo se usa una reducción de un 50 % de la presión en la ruptura como criterio de fallo. P1 se reduce en un 60 % después de 36 semanas en piperazina + AMP a 95 °C + 4 semanas a 130 °C. Las mismas propiedades en P2, después de un periodo de tiempo más largo de envejecimiento cambian menos, debido lo más probablemente al sistema de estabilización mucho mejor en P2.

15 En la Figura 13 las superficies de fractura de la Muestra P1 después de 36 semanas en piperazina + AMP a 95 °C + 14 semanas a 130 °C así como de la Muestra P2 después de 52 semanas en piperazina + AMO a 95 °C + 14 semanas a 130 °C, después del ensayo de tracción hasta la ruptura. La fotografía muestra una fractura parcialmente frágil de P1 y una cierta cantidad de polímero degradado cerca de la superficie (parte superior izquierda P1 a), mientras que la Muestra 2 mostraba un comportamiento más dúctil y no se observaba ningún signo de degradación superficial.

b) Muestras P5 y P10

25 La única diferencia de composición entre la Muestra P5 y P10 son las 1000 ppm de SHT en la Muestra P5. Los resultados en las Tablas 23 - 25 muestran que la concentración de IRGANOX 1330 restante después de 12 semanas de envejecimiento en piperazina + AMP es la misma y 14 semanas de envejecimiento extra a 130 °C No muestran degradación superficial ni cambio en las propias mecánicas, es decir el tiempo de envejecimiento es demasiado corto como para distinguir entre estas dos Muestras.

c) El efecto de piperazina + AMP en antioxidantes y polímero

Los resultados después de envejecimiento de PP desestabilizado con un grosor de 1 mm (Muestra P3) en diferentes condiciones se muestran en la Tabla 6.

Tabla 26

Muestra	Condiciones de envejecimiento	Tiempo hasta la primera degradación superficial	Tiempo hasta el fallo por fragilidad
P3	Agua, 95 °C	15 semanas	21 semanas
P3	Aire, 95 °C	16 semanas	17 semanas
P3	Piperazina + AMP, 95 °C	> 32 semanas	> 32 semanas
P3	Aire, 130 °C después de 32 semanas en piperazina + AMP	12 días	12 días

Tabla 6, Tiempo hasta la primera degradación superficial y fragilidad de P3 en diferentes medios

Los resultados muestran que el tiempo hasta el primer signo de degradación superficial (manchas de color amarillo) era casi el mismo para el PP desestabilizado a 95 °C tanto en agua como en aire. Sin embargo, el tiempo hasta el fallo por fragilidad era más rápido en aire que en agua.

Los resultados en la Tabla 6 también muestran que la solución de amina que comprende piperazina + AMP tiene un efecto estabilizante en el polipropileno sin signos de degradación superficial después de 32 semanas en una solución de piperazina/ AMP (piperazina 0,45 M + AMP 0,9 M) (pH - 12,5) a 95 °C. Sin embargo, después de eliminar la Muestra P3 de la solución de piperazina + AMP a 130 °C en aire, la muestra fallaba después de varios días (12 días).

Los resultados indican que la solución de piperazina + AMP tiene un efecto negativo en el agotamiento del antioxidante IRGANOX 1010 (tal como se observa para la Muestra P1) en comparación con el agotamiento del IRGANOX 1010 en agua (ambos a pH 4,5, pH 7 y pH 12,5). La razón puede ser que la composición de amina que comprende piperazina + AMP hincha ligeramente al polímero y también puede llevar una cierta cantidad de agua al polímero, y la molécula de IRGANOX 1010 se puede hidrolizar dentro del polímero. Para polímeros de PP almacenados en agua, se informa que la hidrólisis de IRGANOX 1010 se producen en la superficie, es decir, menos AO 1010 hidrolizado y un agotamiento más lento de IRGANOX 1010. Esto muestra de nuevo que es importante elegir la estabilización correcta del polipropileno. Al mismo tiempo, todos los resultados del ensayo de la Muestra P2 muestran que el sistema de antioxidante de P2 proporciona propiedades muy buenas a largo plazo en soluciones de amina con una duración de vida en servicio calculada en piperazina + AMP a 95 °C para 20 años, y con seguridad > 30 años a 80 °C.

Conclusiones

- El primer signo de degradación de polímero de la Muestra P1 se observa después de 36 semanas en piperazina + AMP a 95 °C más 72 días a 130 °C en aire.
- Ningún signo de degradación de polímero de la Muestra P2 después de 52 semanas en piperazina + AMP a 95 °C más 96 días a 130°C en aire.
- El tiempo a 130 °C (96 días) era demasiado corto como para distinguir entre la Muestra P5 y P10 para observar el efecto real de SHT
- Piperazina + AMP tiene un efecto negativo en el agotamiento del antioxidante IRGANOX 1010
- Piperazina + AMP tiene un efecto estabilizante (antioxidante) en el polipropileno.

Agotamiento de antioxidante como una función del tiempo en soluciones acuosas

Los resultados obtenidos para el agotamiento de antioxidante en las muestras de ensayo P1 y P3 tal como se ha indicado anteriormente, como una función del tiempo en diferentes soluciones acuosas se proporcionan en las figuras 14 y 15, que muestran el agotamiento de IRGANOX 1010 e IRGANOX 1330, respectivamente, en agua, y en soluciones acuosas de MEA, AMP + AEP, AMP + piperazina, NaOH y H₂SO₄. Todos los ensayos se realizaron a 95 °C en la solución indicada. Los resultados se toman tanto de los ejemplos mencionados anteriormente como de los ensayos separados, realizados como se ha descrito anteriormente, y los resultados se recogen en las figuras mencionadas.

Se sabe que la poliolefina no se expone a degradación térmica dando como resultado una pérdida de propiedades mecánicas siempre y cuando los antioxidantes fenólicos, tales como IRGANOX 1010 o IRGANOX 1330 Estén presentes en la mezcla de polímeros. Por lo tanto, el agotamiento de los antioxidantes es una indicación de una pérdida no deseada de las propiedades requeridas para los polímeros u.

A partir de las Figuras 14 y 15 se puede observar que IRGANOX 1010 se agota más rápidamente a partir de la poliolefina con las soluciones de amina sometidas a ensayo que con agua o agua ácida o básica, incluso si el pH del agua básica es el mismo que para las soluciones de amina. Todo el IRGANOX 1010 se agota a partir del polímero después de 15 semanas, mientras que el IRGANOX 1330 permanece sustancialmente sin alterar durante el mismo periodo.

5

El hallazgo de que el IRGANOX 1330 permanece sustancialmente sin alterar durante 15 semanas cuando se empapa en soluciones de amina a 95 °C indica que el antioxidante permanece en el polipropileno durante un periodo de tiempo lo suficientemente largo como para las condiciones de realización en una planta para captura de CO₂. Este resultado no se espera a partir de los hallazgos en el artículo identificado anteriormente de Müller y col, que informa de un agotamiento mucho más rápido del IRGANOX 1330 a partir de los polímeros que se someten a ensayo en el mismo.

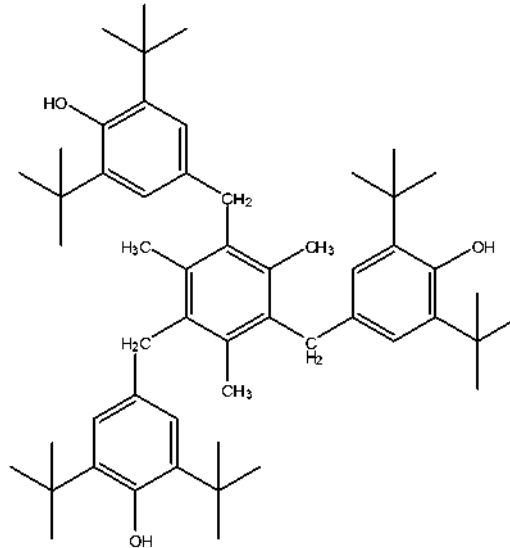
10

Las posibles explicaciones para el periodo de tiempo inesperadamente largo antes del agotamiento total del IRGANOX 1330 a partir del polipropileno sometido a ensayo, pueden ser la composición específica de aditivos en el polímero sometido a ensayo, la interacción con SHT, o las diferencias en el polímero de polipropileno. Se están realizando ensayos adicionales con respecto a la duración de vida que pueden proporcionar respuestas a estas preguntas.

15

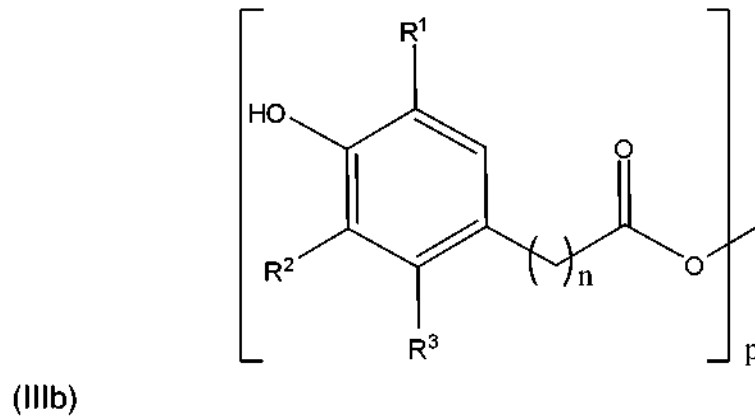
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de captura de un gas ácido (por ejemplo, CO₂) en un gas de escape, que comprende poner en contacto dicho gas de escape con un absorbente de amina acuoso en una columna de absorción, en el que al menos una parte de una superficie de dicha columna de absorción comprende polipropileno, en el que la composición de polipropileno comprende un antioxidante hidrolíticamente estable en soluciones de amina, de fórmula



1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc. butil-4-hidroxifenil) benceno.

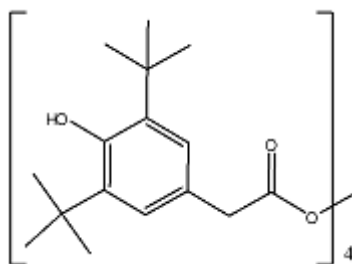
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición de polipropileno comprende adicionalmente un antioxidante estable al calor de fórmula (IIIb)



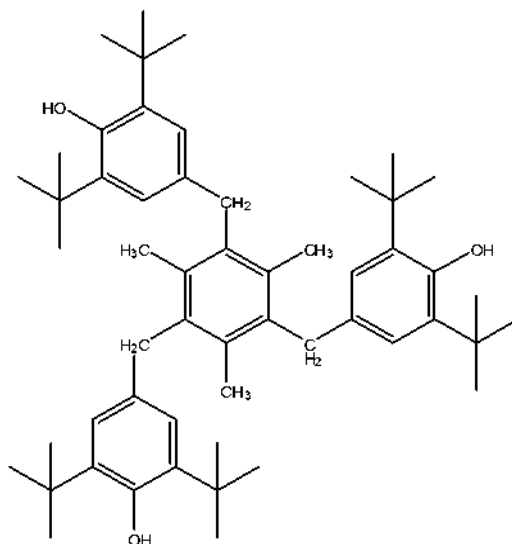
en la que

R¹ es alquilo C₁₋₁₈, cicloalquilo C₅₋₁₂, fenilo o fenilalquilo C₇₋₉;
 R² es hidrógeno, alquilo C₁₋₁₈, cicloalquilo C₅₋₁₂, fenilo o fenilalquilo C₇₋₉;
 R³ es hidrógeno o metilo;
 n es 0 o un número entero de 1 a 6; y
 p es un número entero de 2 a 6.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho antioxidante estable al calor es



4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de polipropileno comprende adicionalmente uno o más de un antioxidante de fosfito o fosfonito orgánico, y/o un antioxidante de sulfoéter.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polímero de propileno comprende una fase cristalina beta.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de polipropileno comprende adicionalmente hidrotalcita sintética.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha columna de absorción se construye con hormigón, metal o material compuesto.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la superficie de la columna de absorción que se espera que esté expuesta al absorbente de amina acuosa, vapor de amina y/o vapor está revestida con dicha composición de polipropileno.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la superficie de la columna de absorción que se espera que esté expuesta a la solución de amina acuosa, vapor de la misma o vapor es un revestimiento que comprende dicha composición de polipropileno, que se fija a la superficie de la columna de absorción.
15. 10. Uso de una composición de polipropileno que comprende un antioxidante hidrolíticamente estable, estable en soluciones de amina, de fórmula



20. 1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc. butil-4-hidroxifenil) benceno en la fabricación de una columna de absorción.

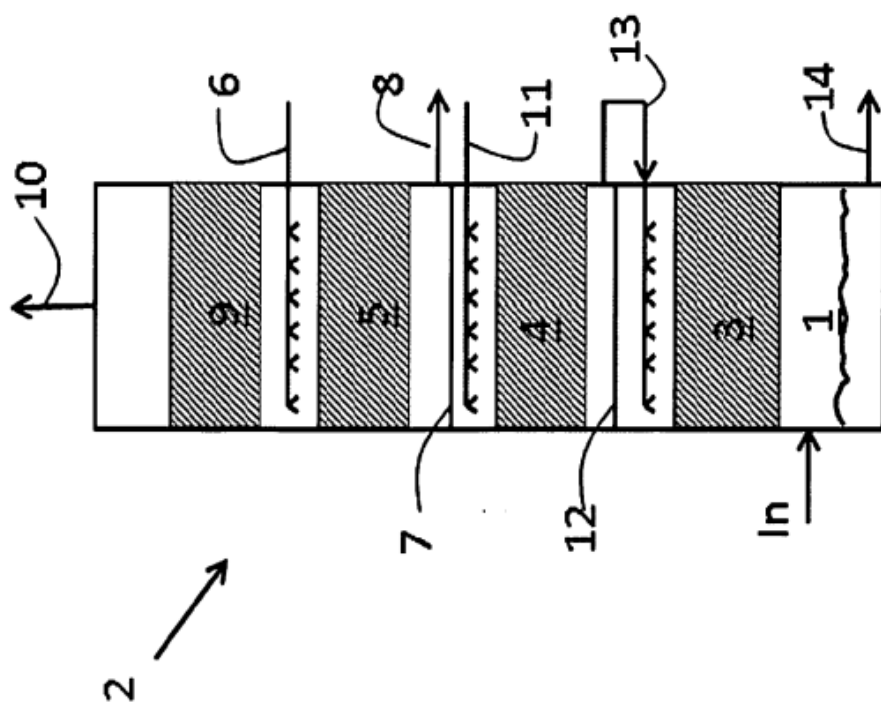


Fig. 1

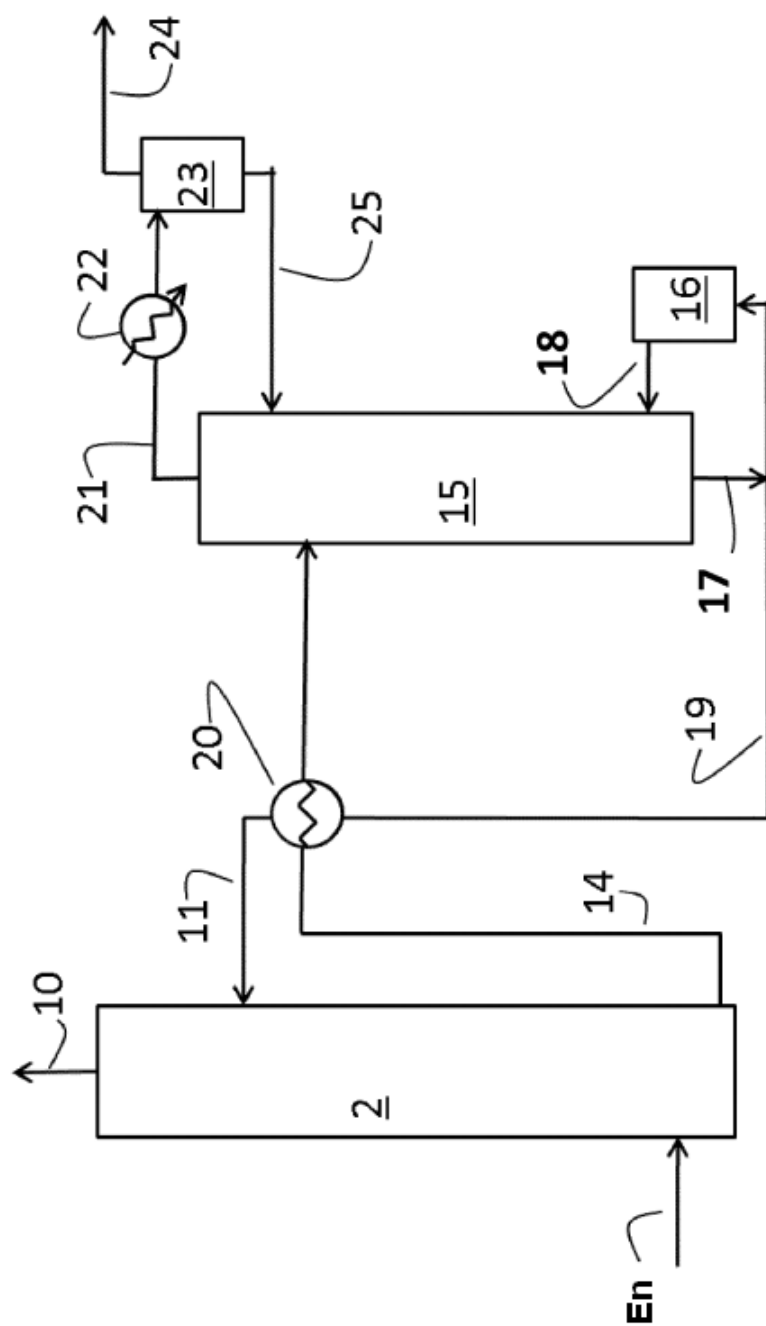


Fig. 2

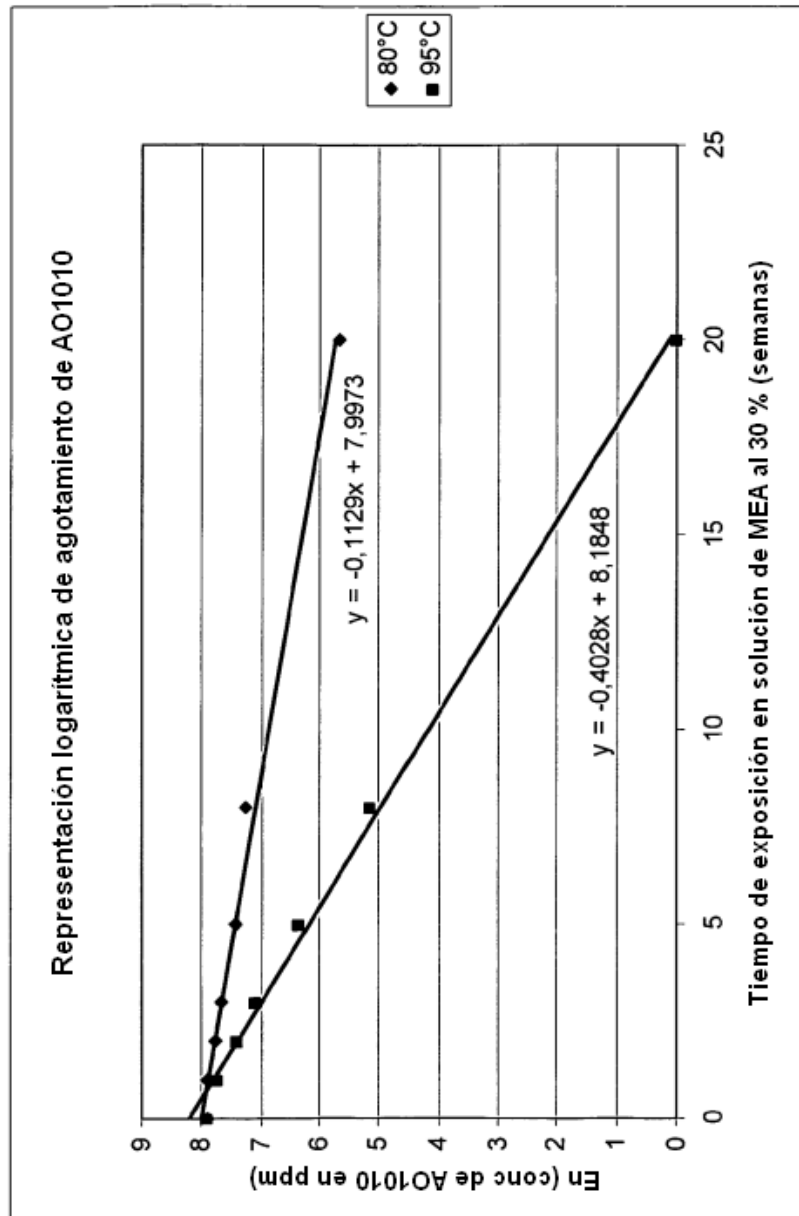


Fig. 3a

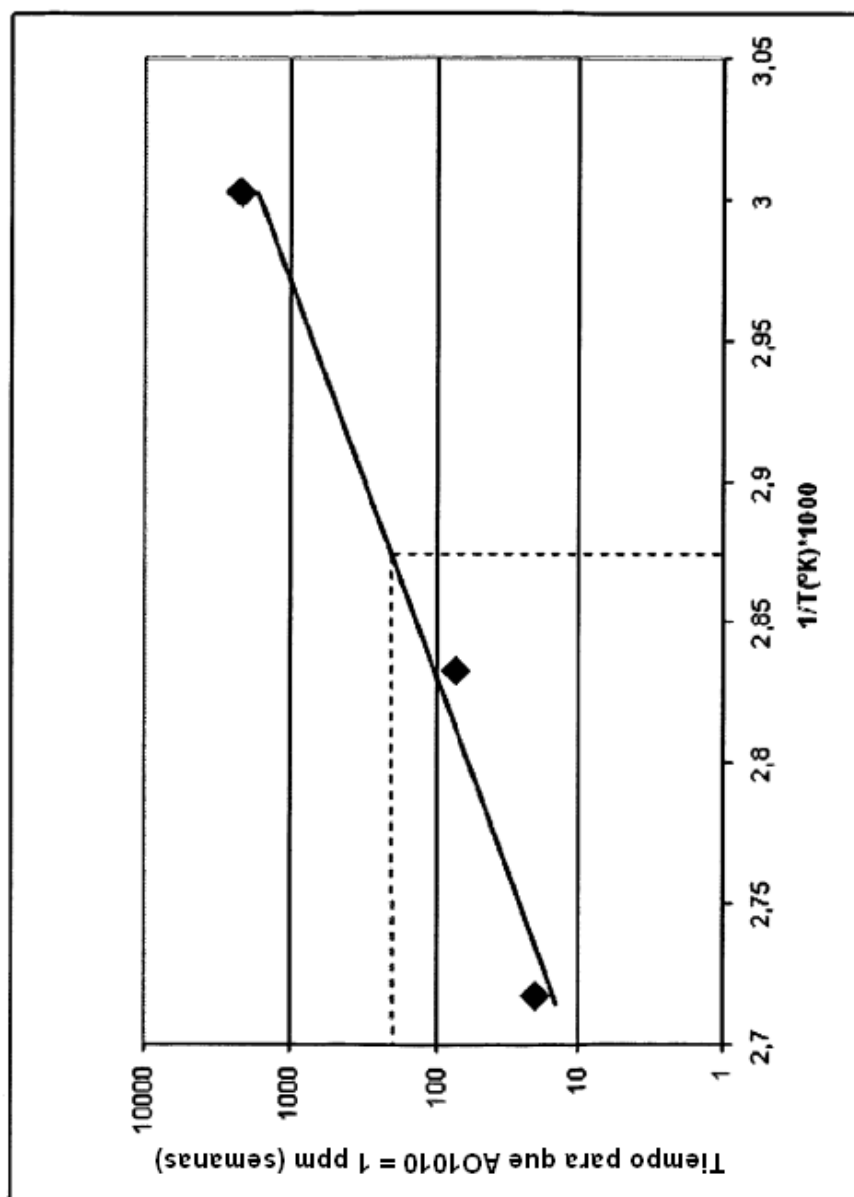


Fig. 3b

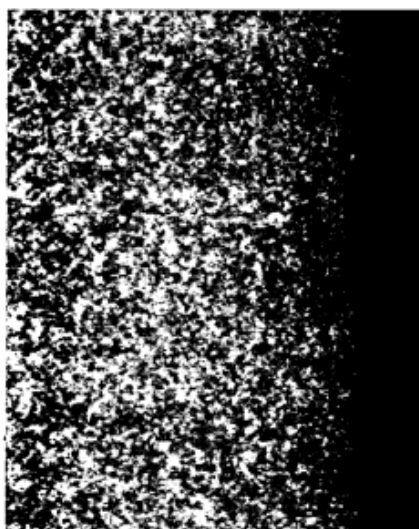
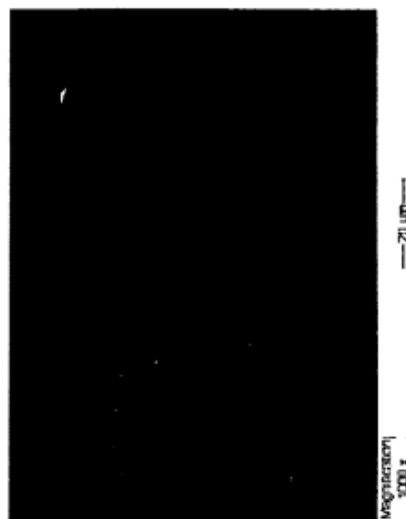
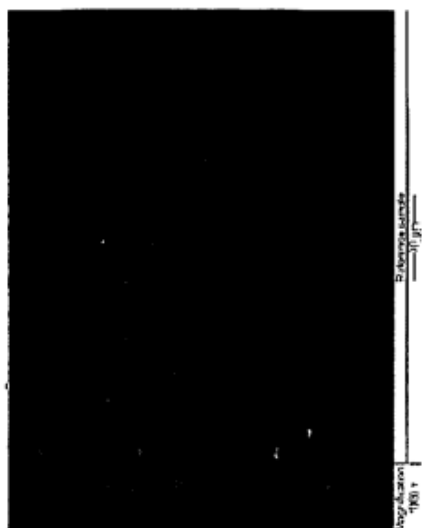


Fig. 4a

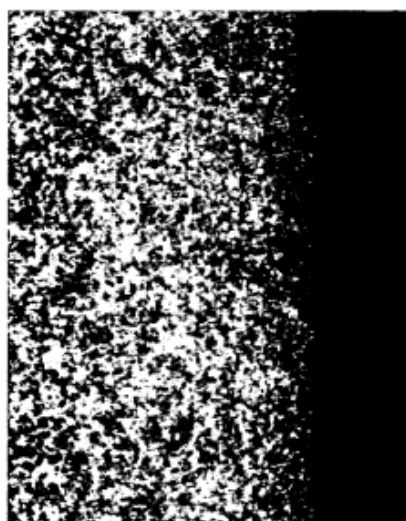


Fig. 4b

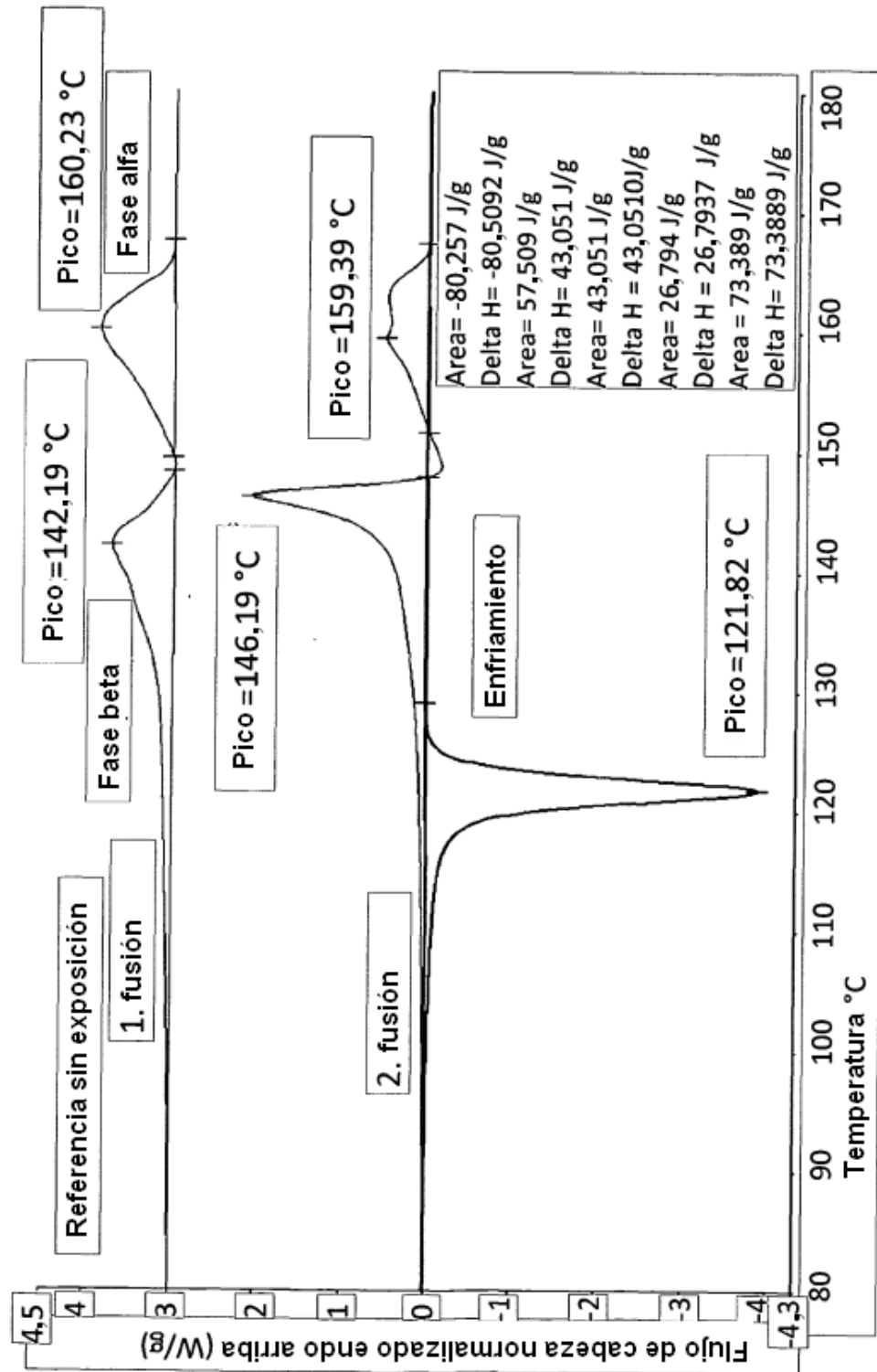


Fig. 5a

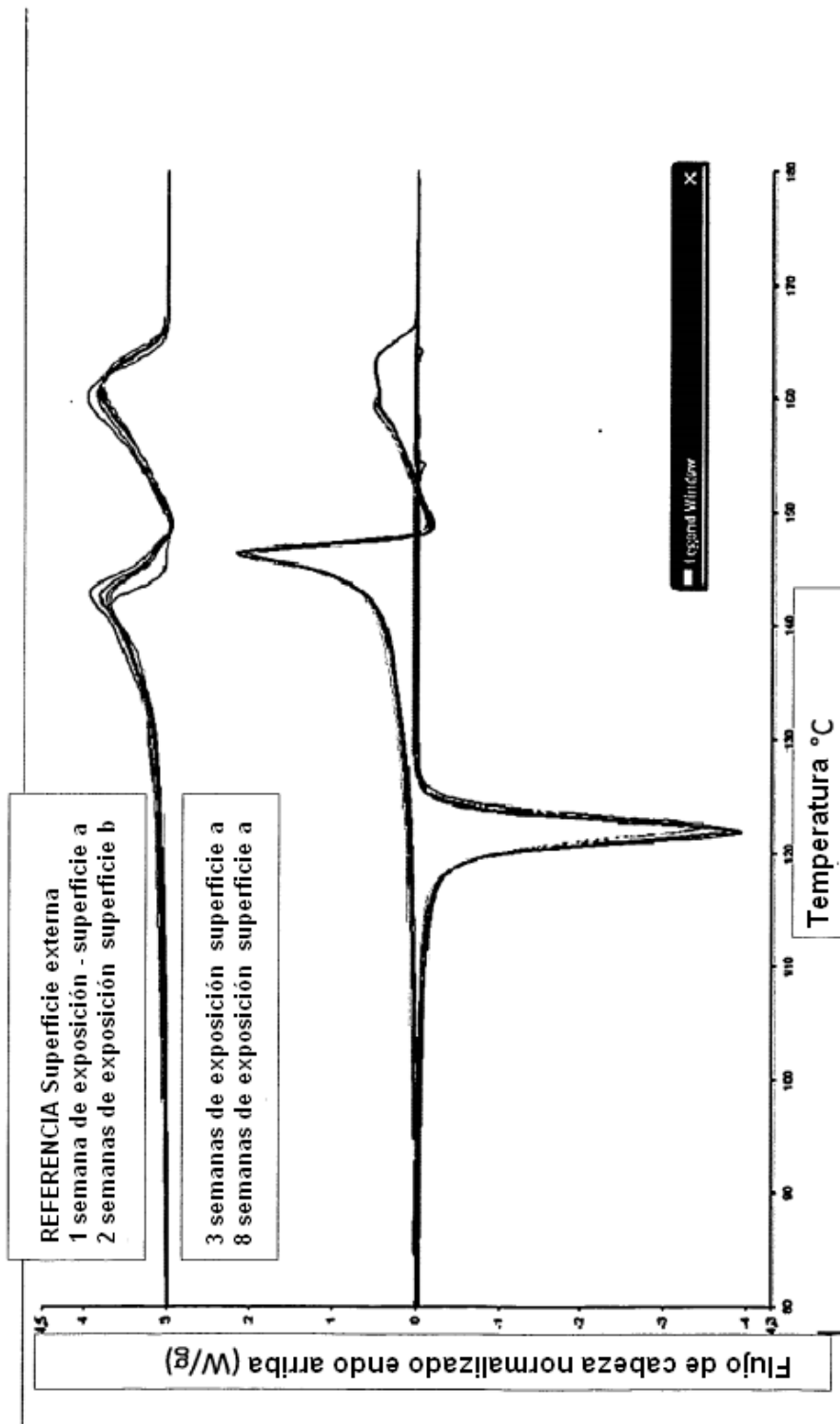


Fig. 5b

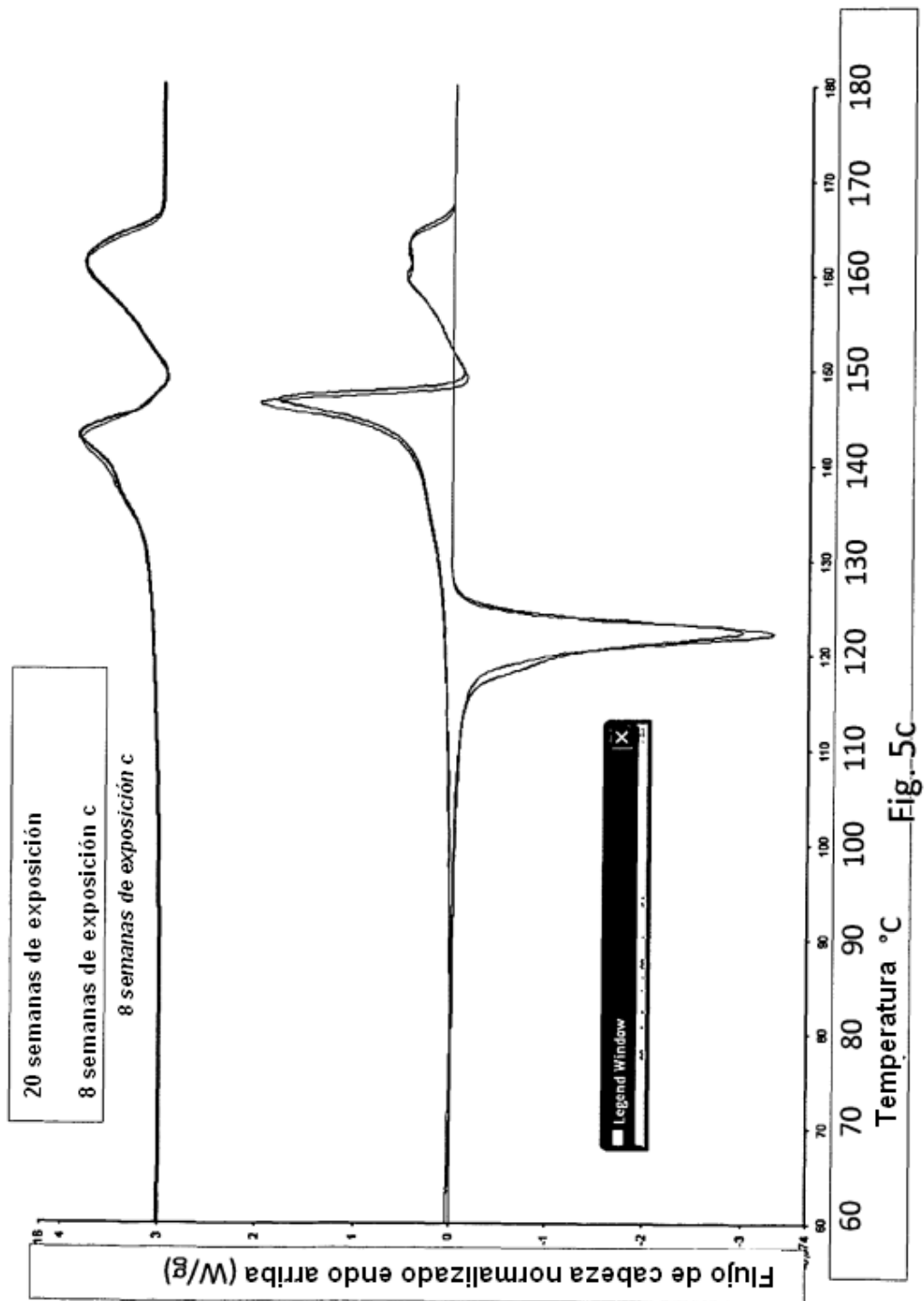


Fig. 5c

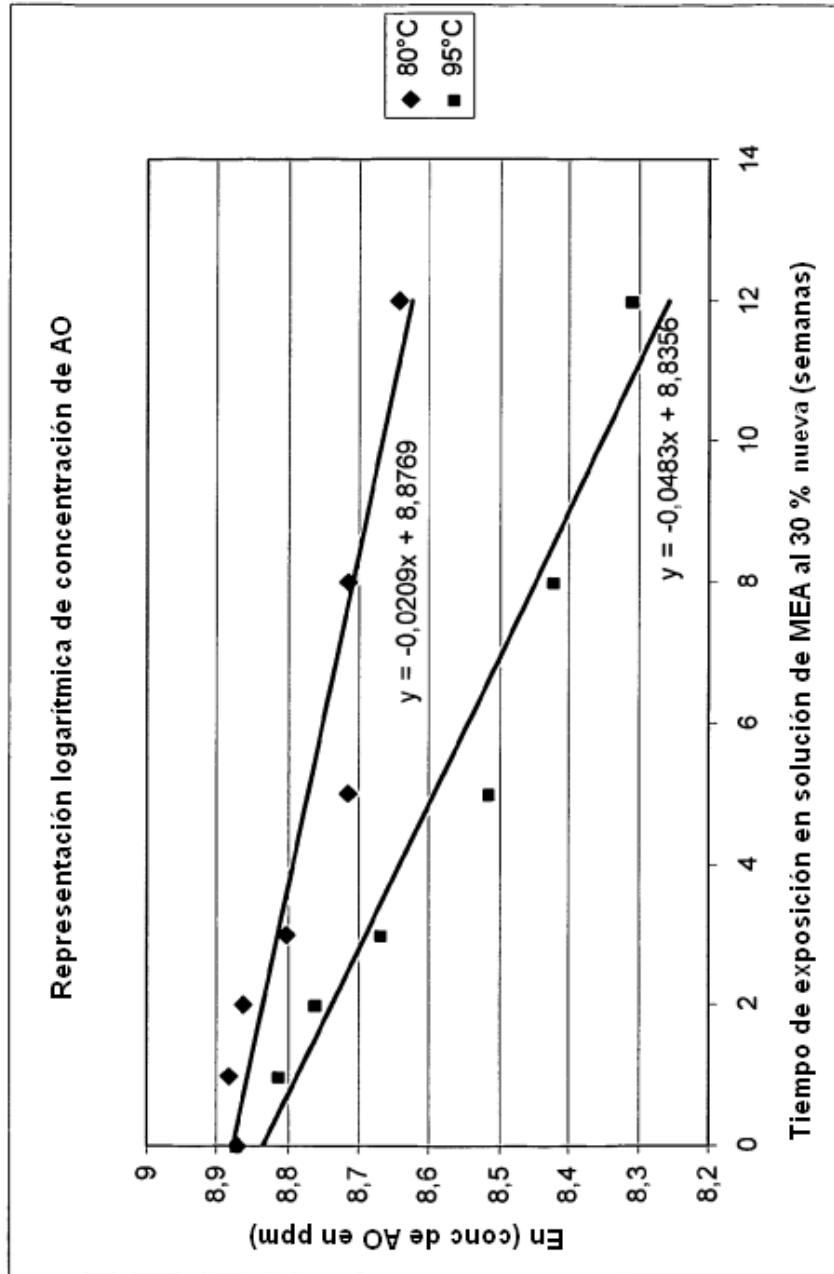


Fig. 6a

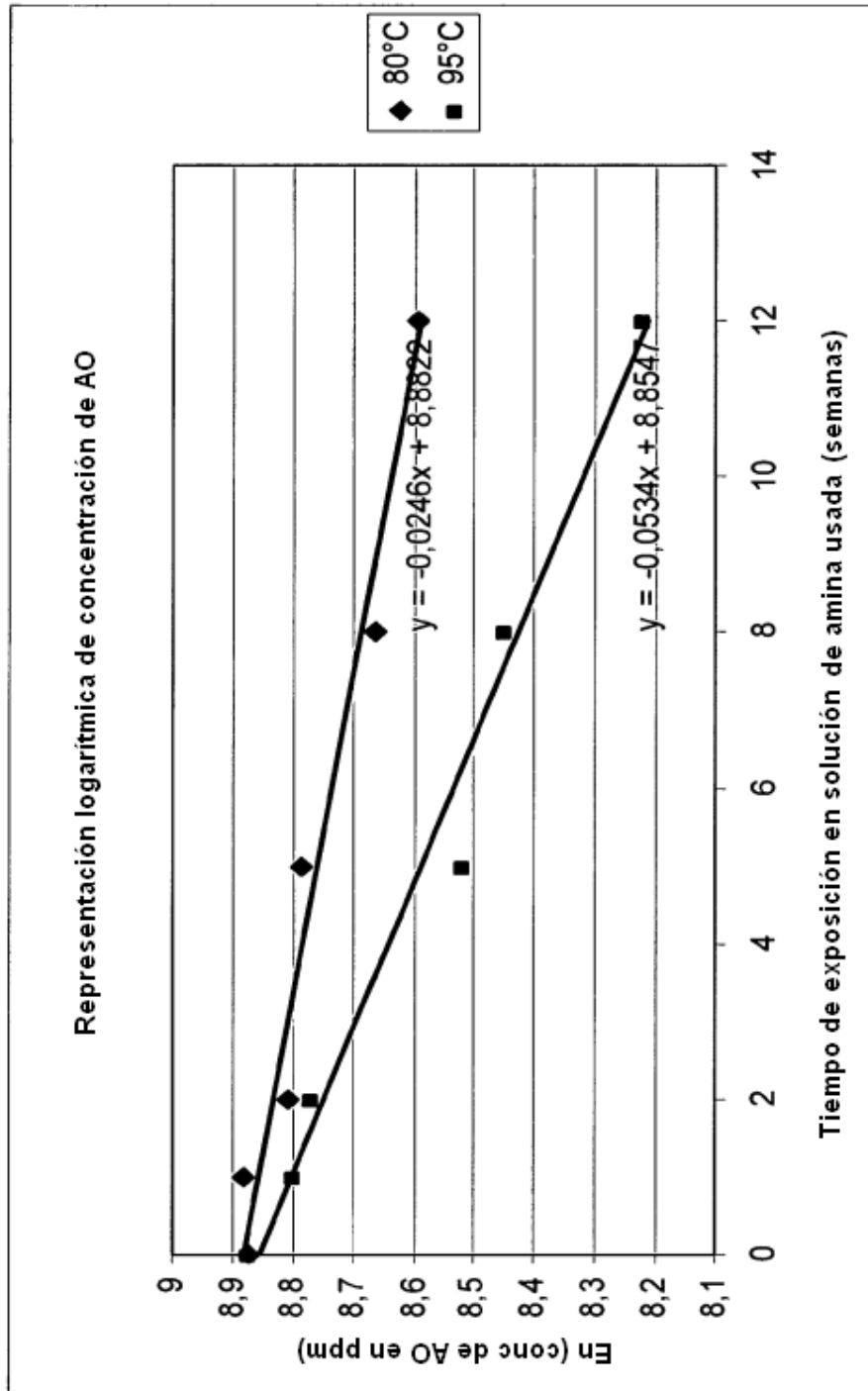


Fig 6b

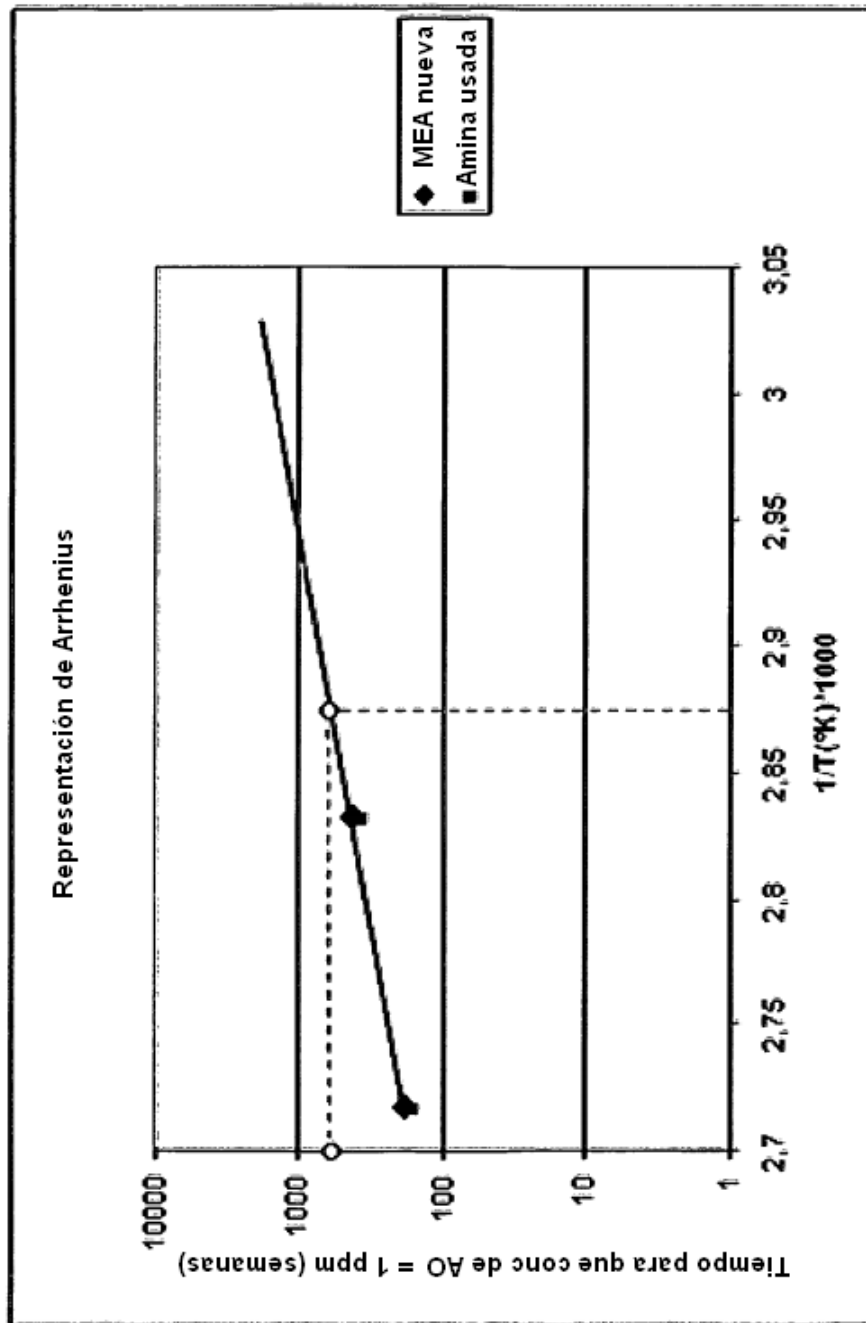


Fig. 6c

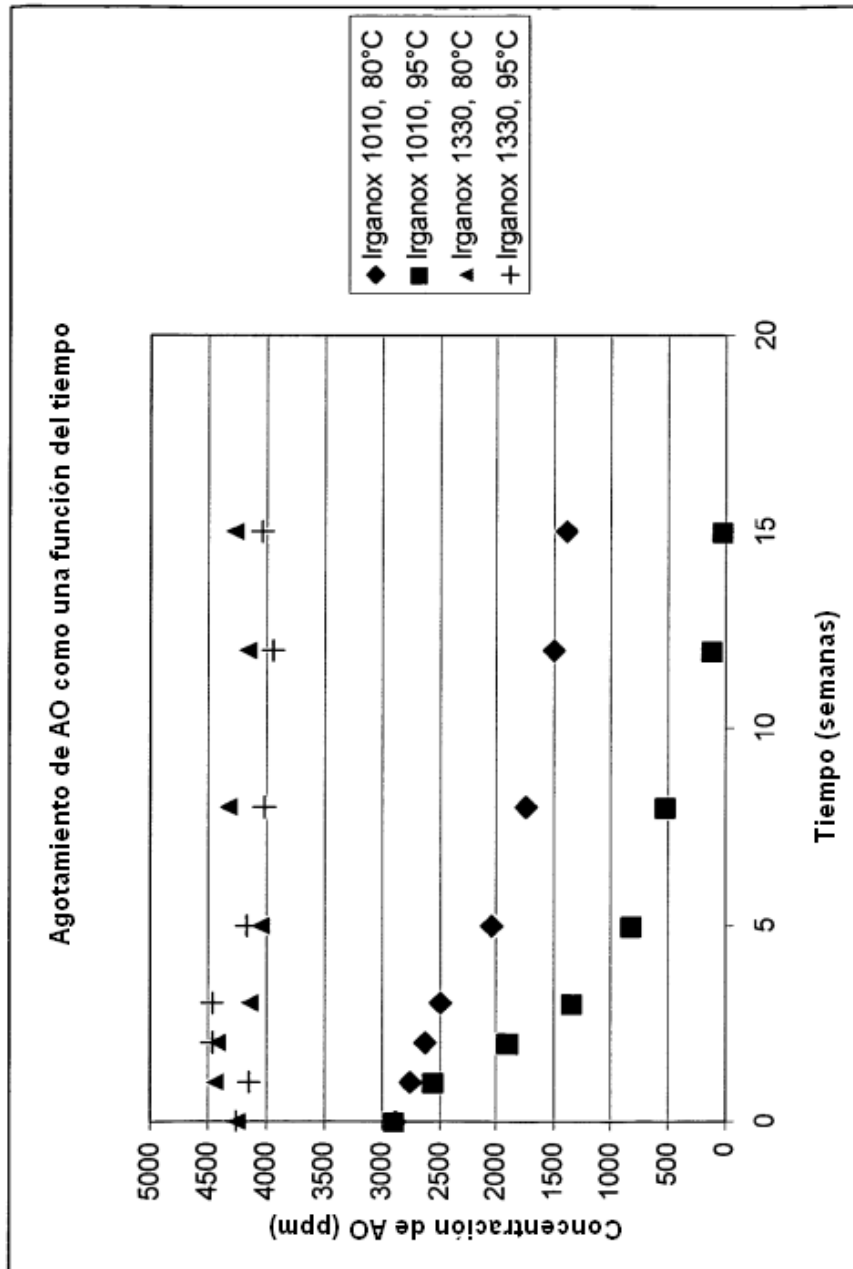


Fig. 7a

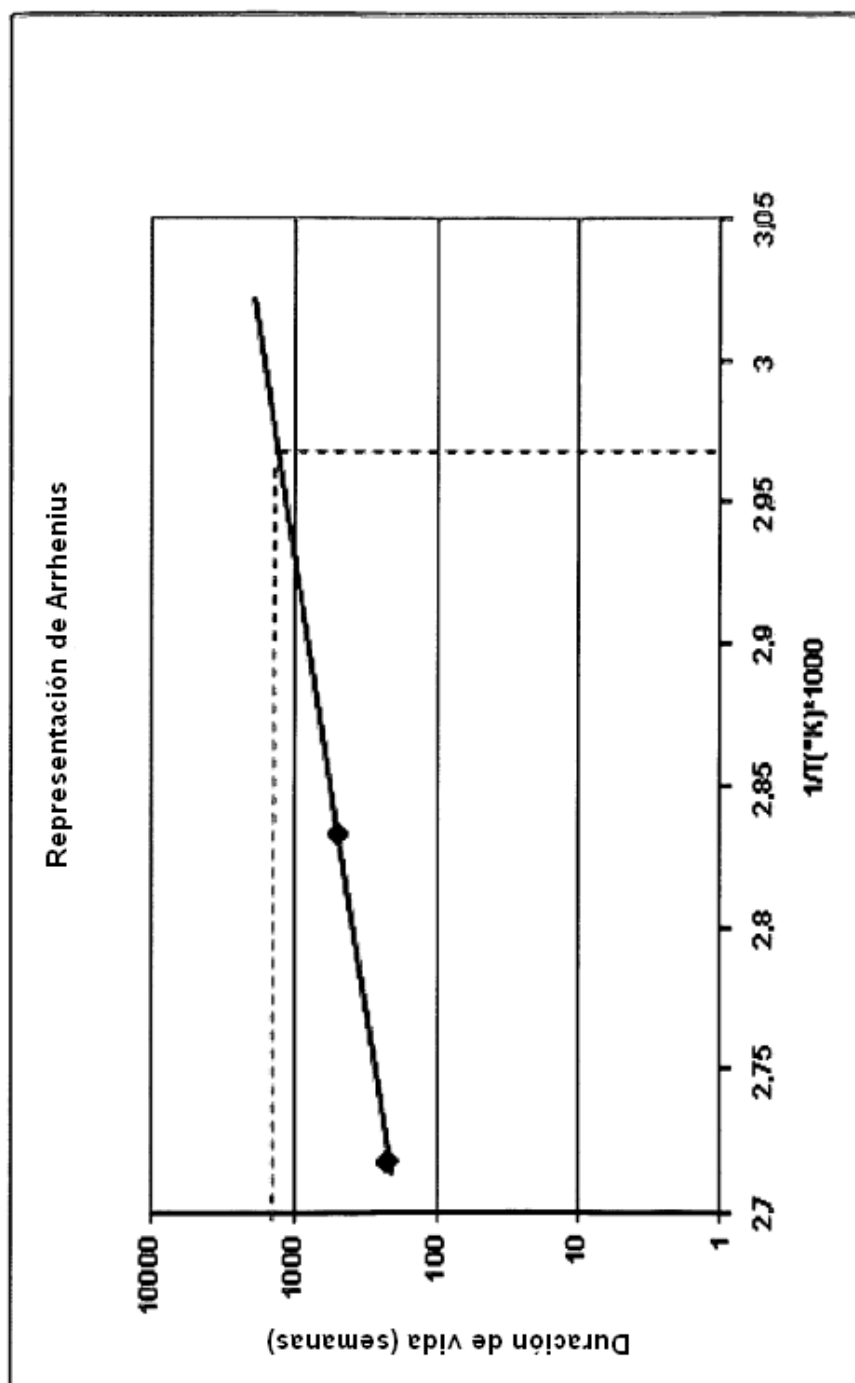


Fig. 7b

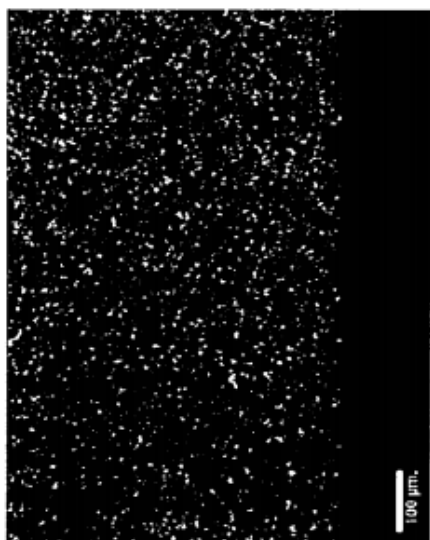
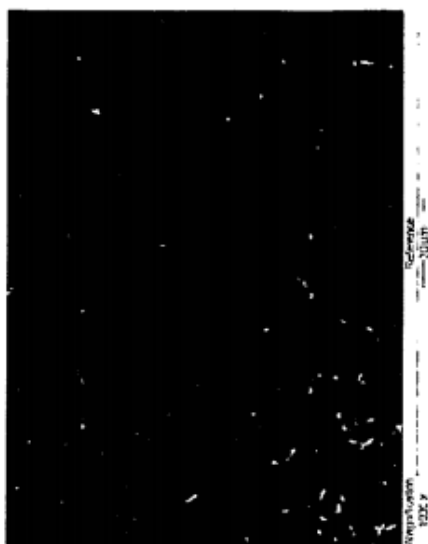


Fig. 8a

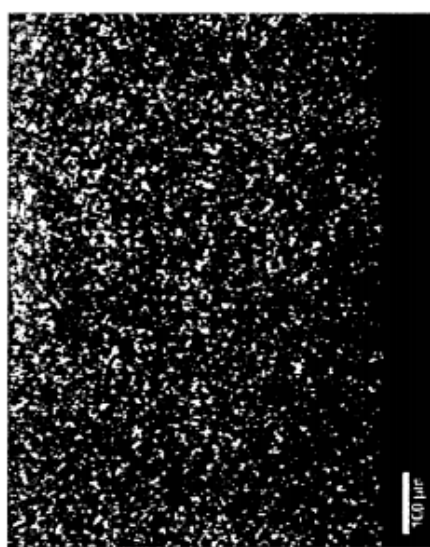


Fig. 8b

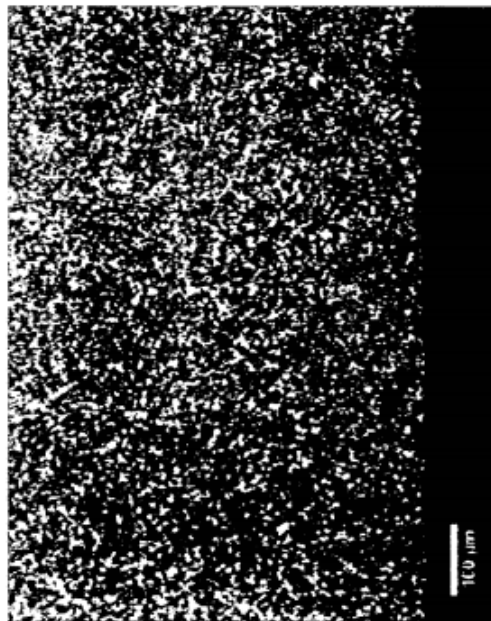
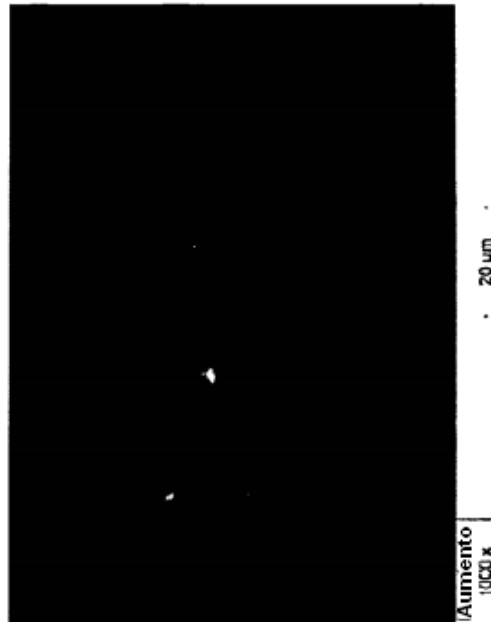
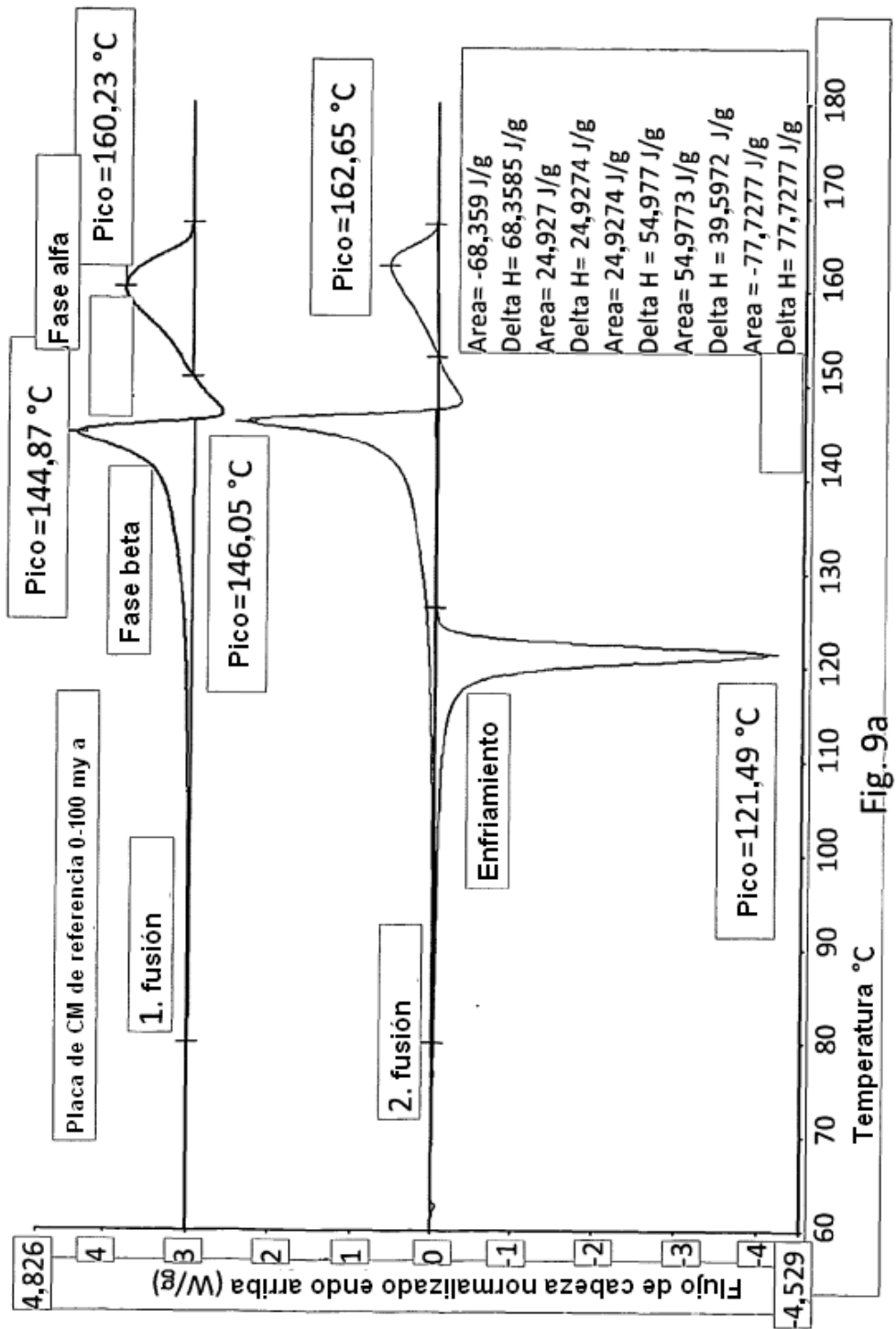
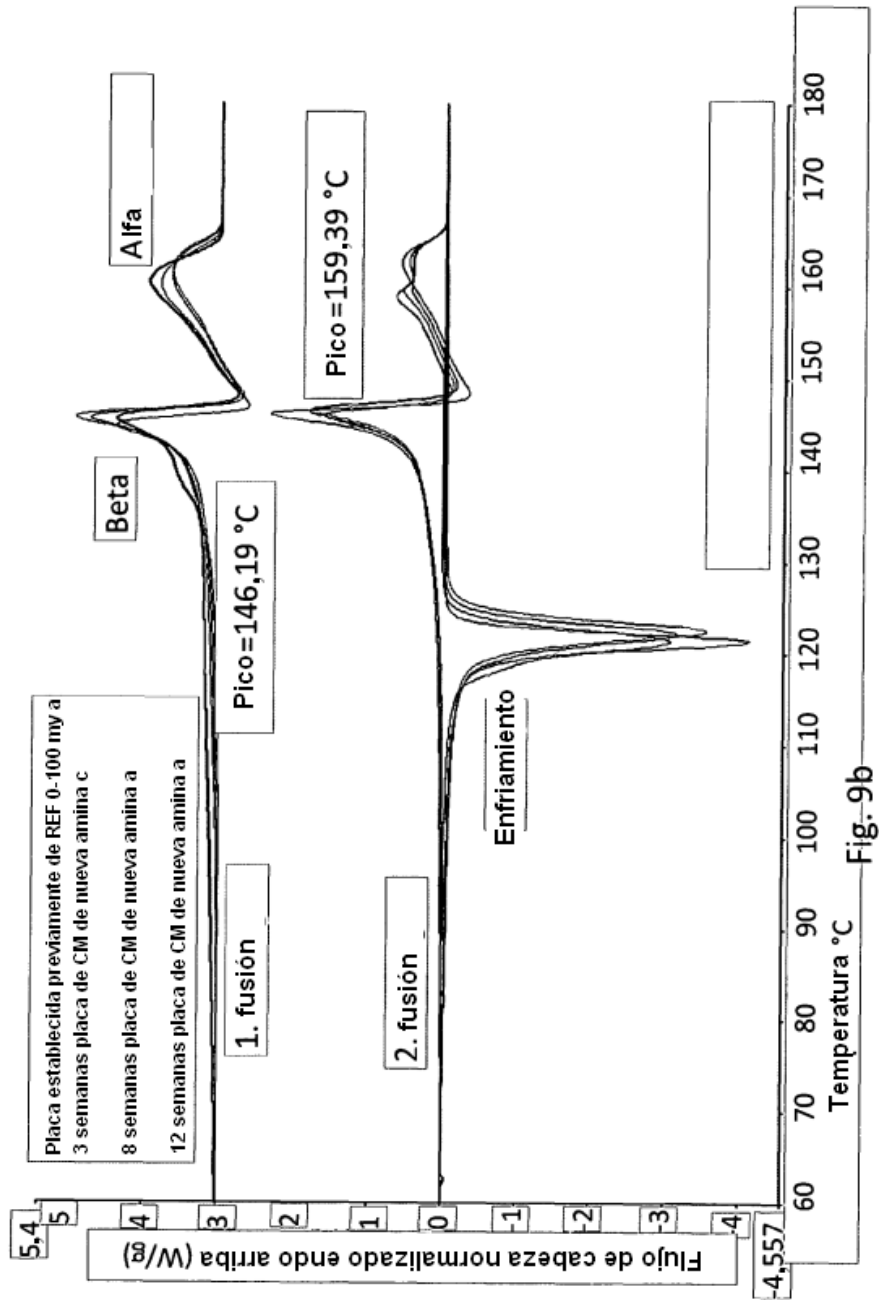


Fig. 8c





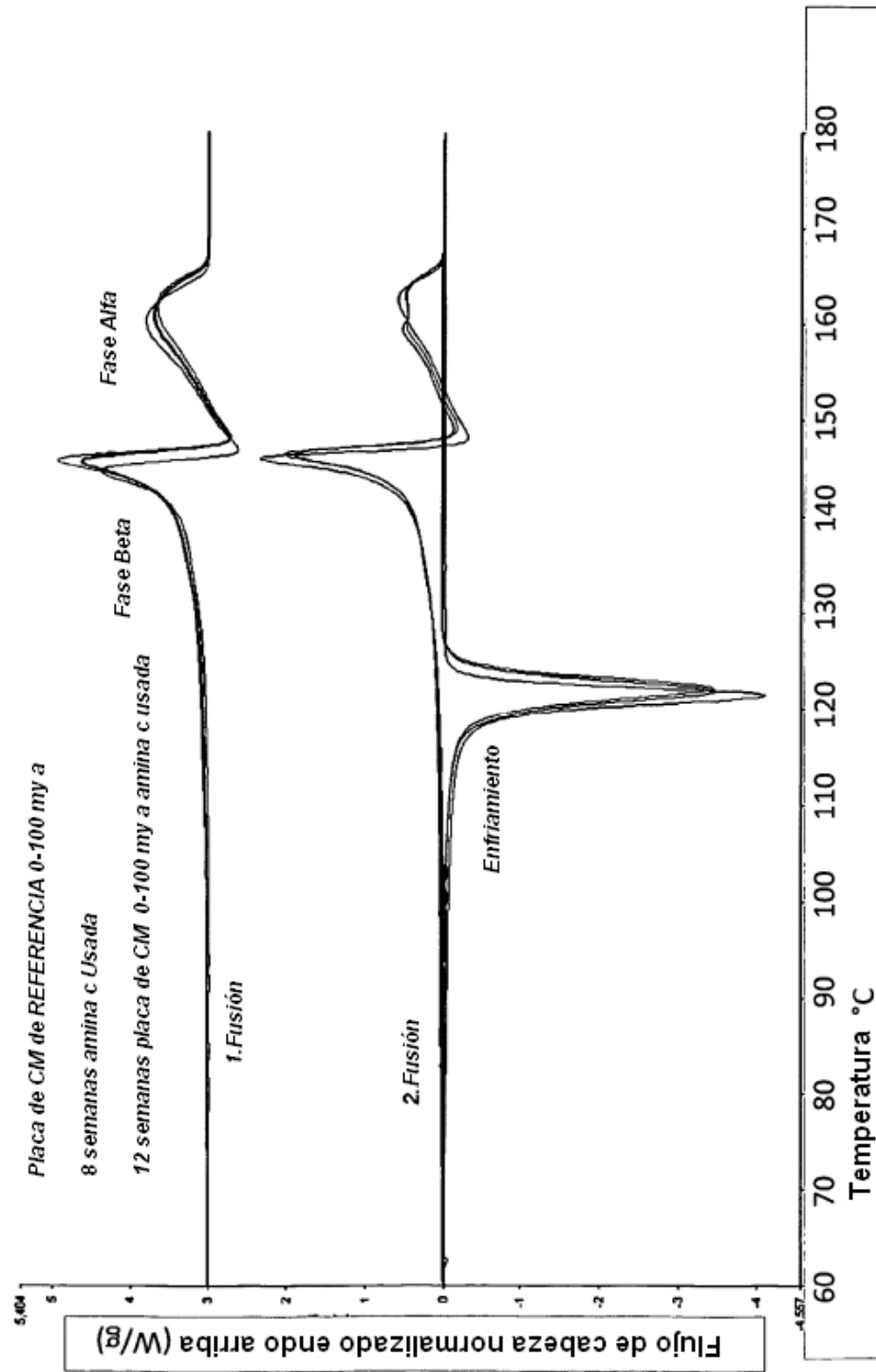


Fig. 9c

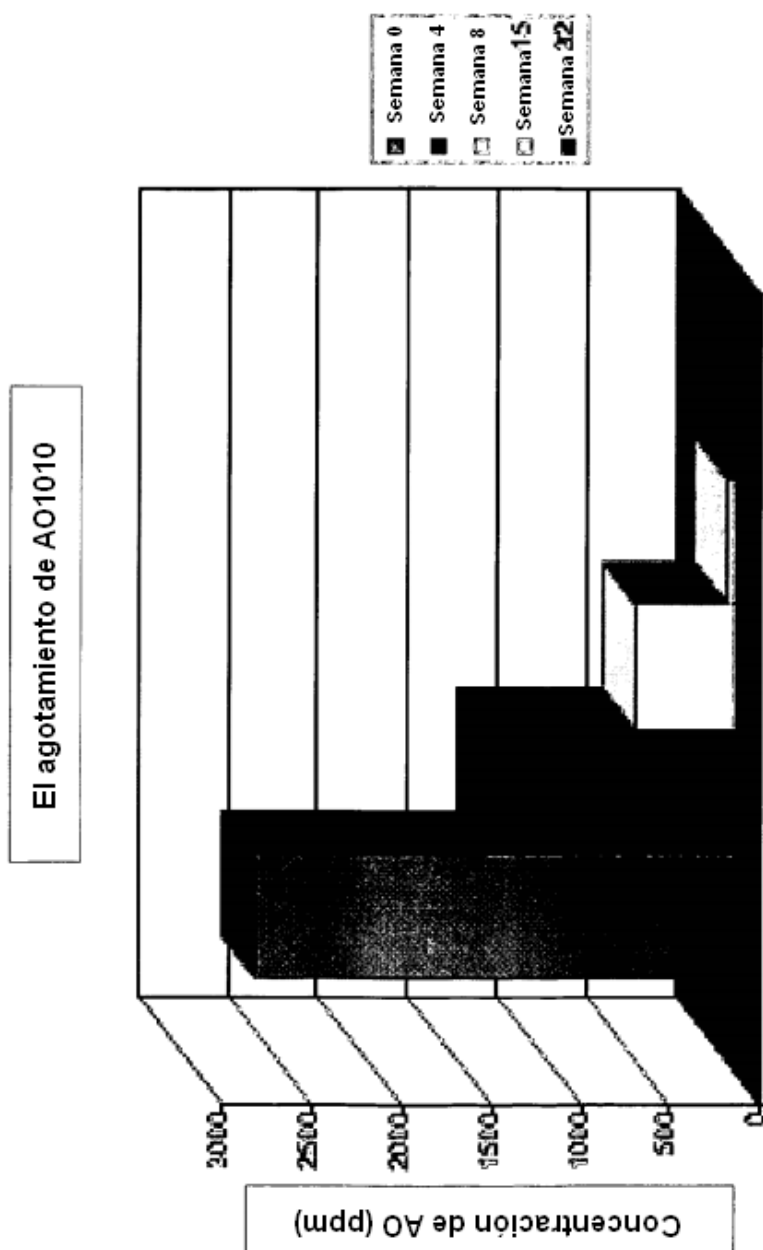


Fig. 10a

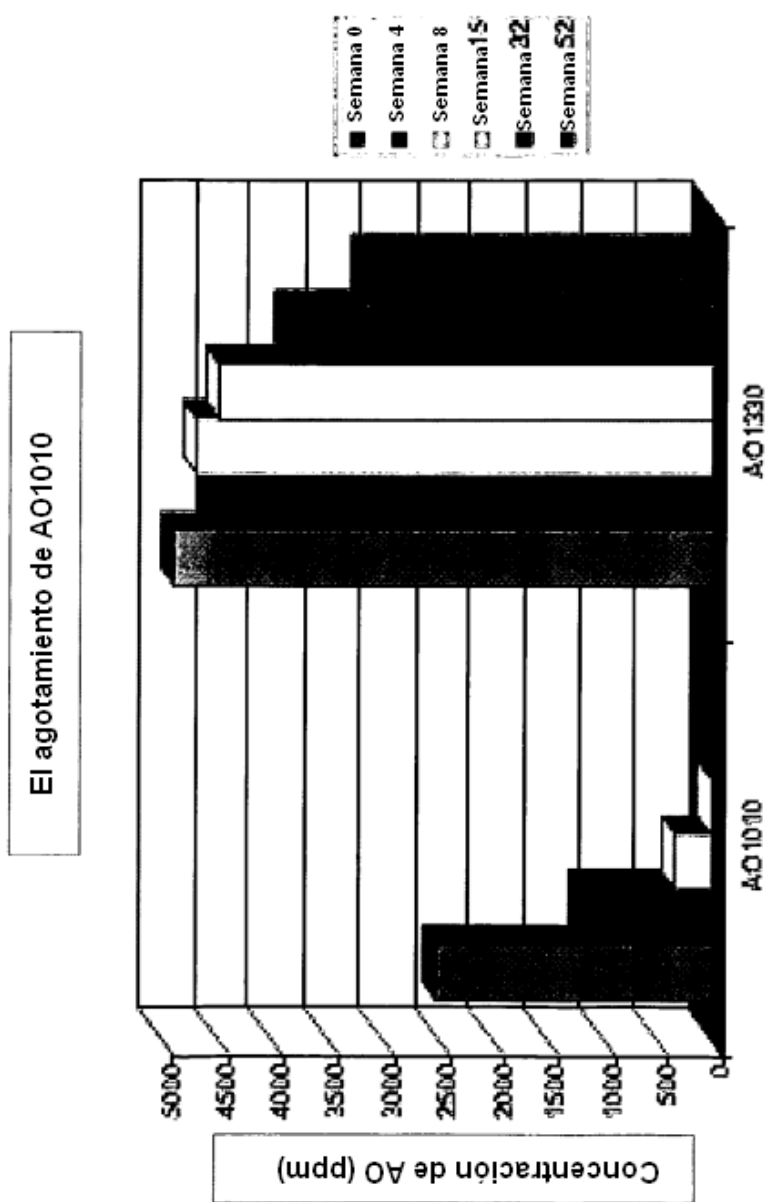


Fig. 10b

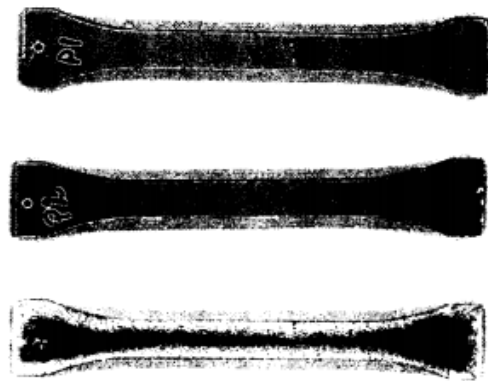


Fig. 11

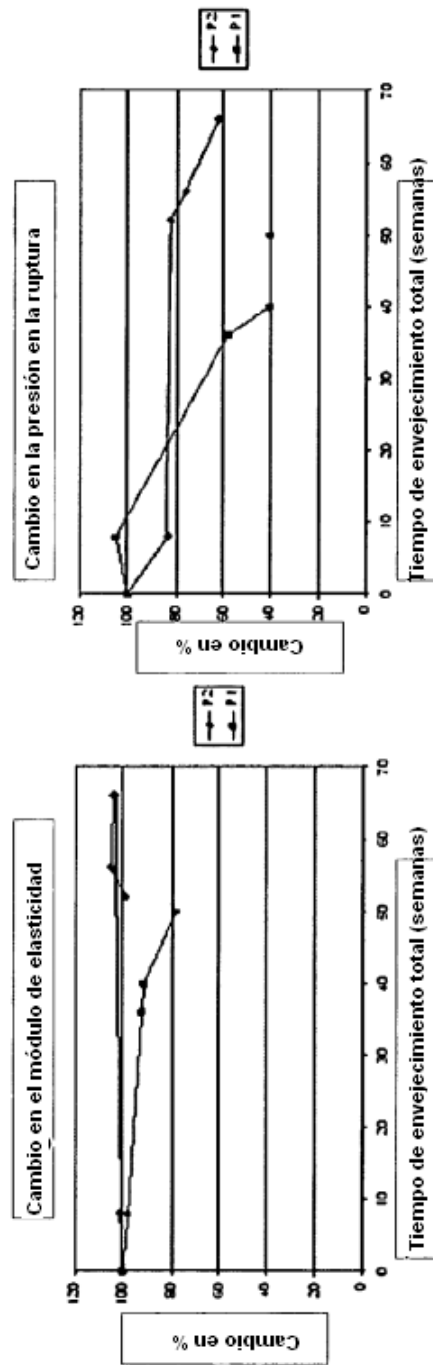


Fig. 12

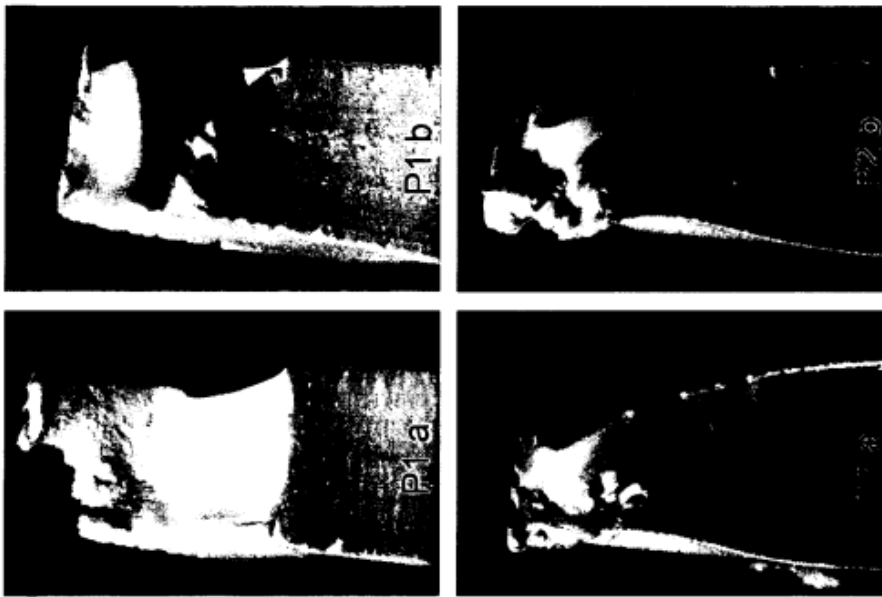


Fig. 13

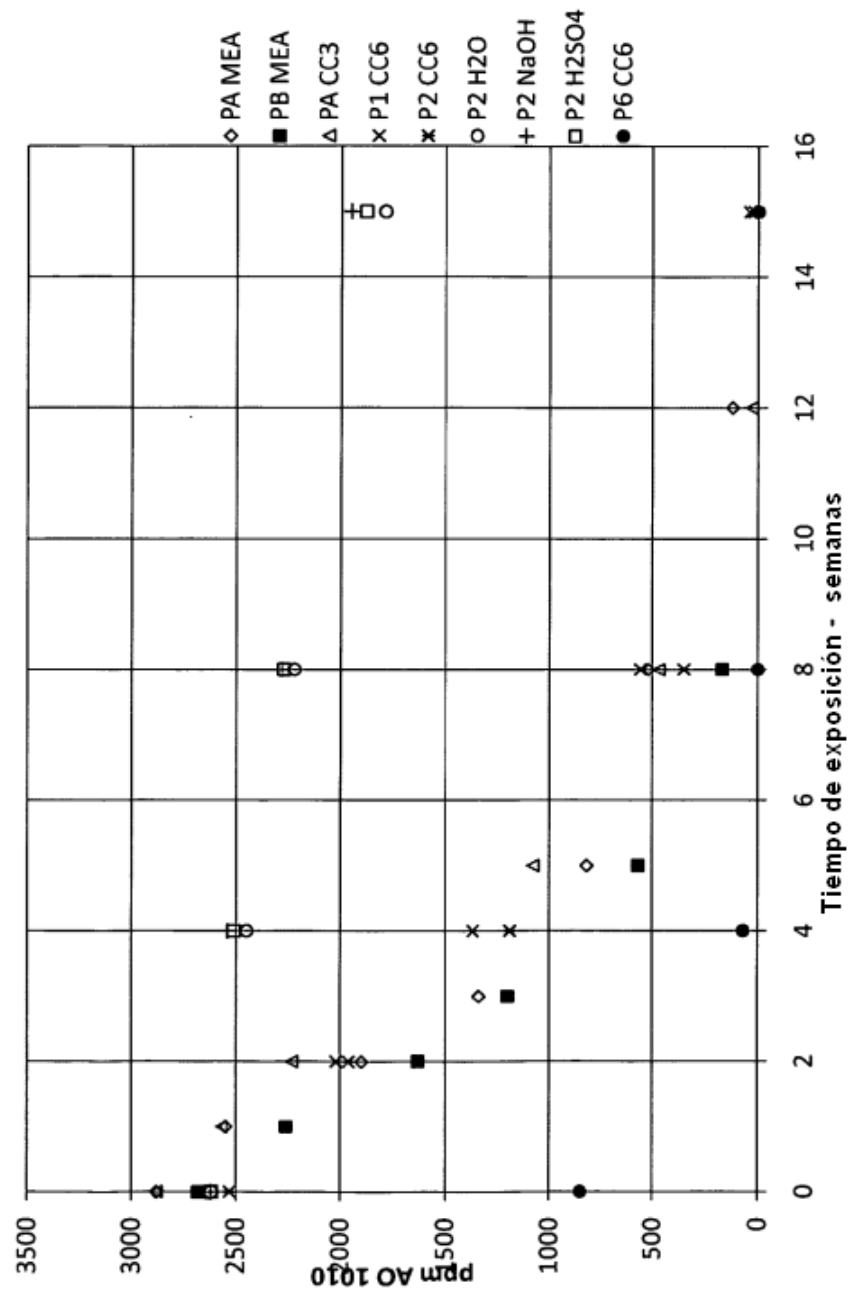


Fig. 14

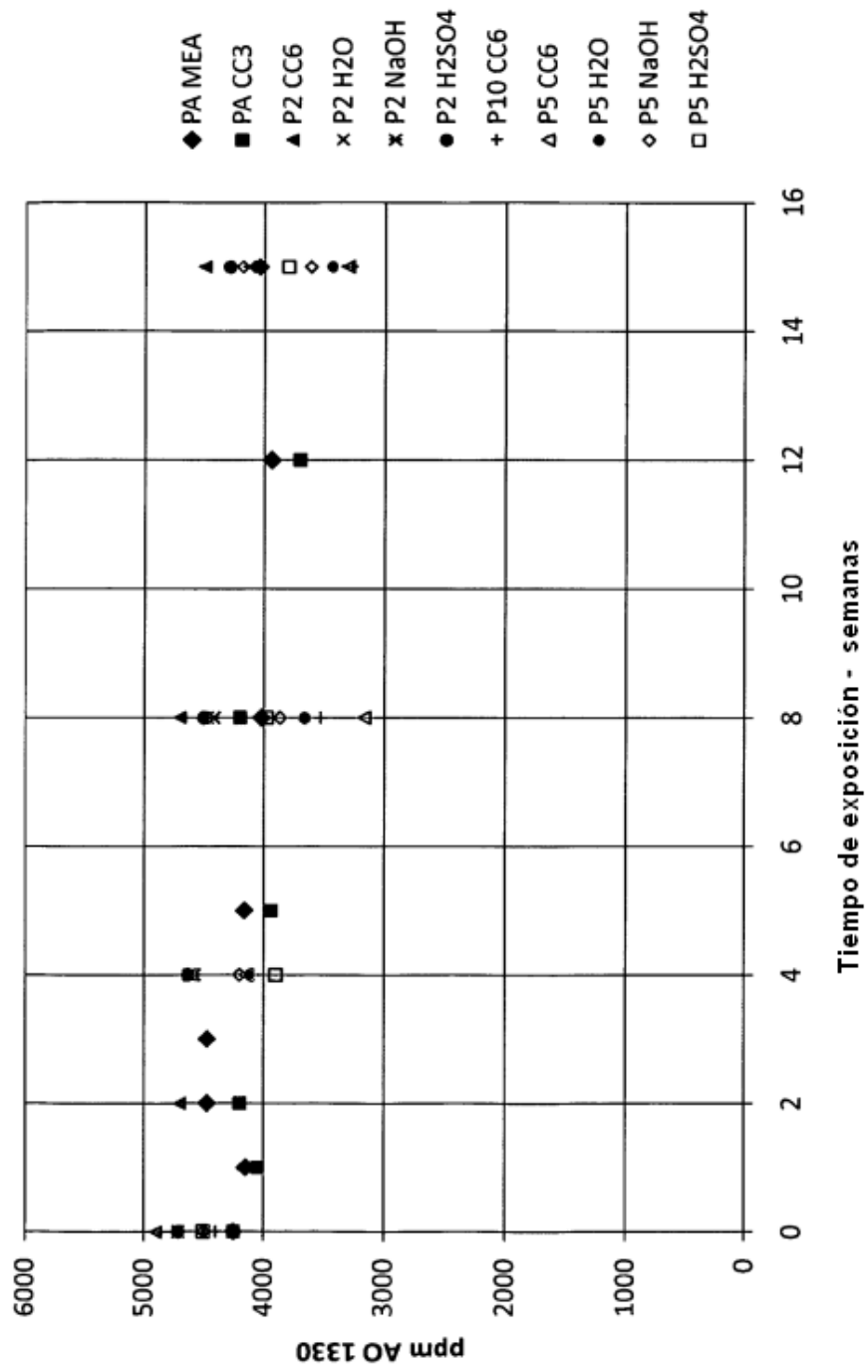


Fig. 15