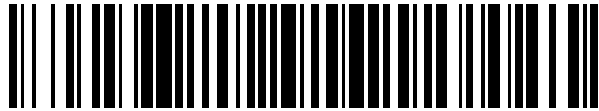


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 146**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

B29C 47/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2010 PCT/US2010/036576**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010 WO10138816**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2010 E 10727546 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2435511**

54 Título: **Métodos y composiciones para producir tuberías que tienen resistencia oxidativa mejorada**

30 Prioridad:

29.05.2009 US 182530 P

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

08.11.2018

73 Titular/es:

UPONOR INNOVATION AB (100.0%)

P.O. Box 101

73061 Virsbo, SE

72 Inventor/es:

ERICSSON, JAN y

JOHN, JACOB

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 689 146 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).

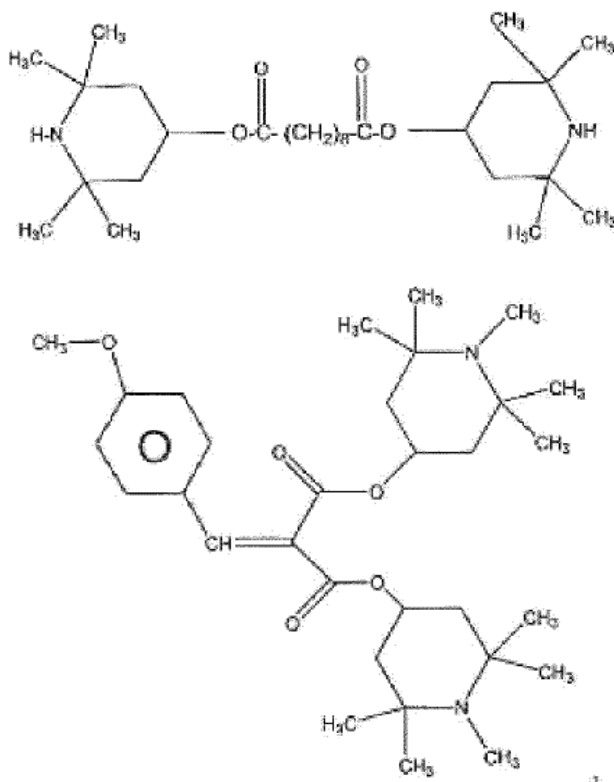
DESCRIPCIÓN

Métodos y composiciones para producir tuberías que tienen resistencia oxidativa mejorada

5 Los tubos de plástico extruido se utilizan para el transporte de fluidos en una variedad de aplicaciones. Específicamente, dichas tuberías se utilizan para transportar agua potable caliente y/o fría, calefacción por suelo radiante o aguas residuales, así como para supresión de incendios, tuberías de proceso en industrias tales como la industria alimentaria y para transportar fluidos que no sean agua, como gases y lodos, entre otros usos. Los tubos de plástico se fabrican comúnmente a partir de polímeros termoplásticos, por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno (PE) (por ejemplo, temperatura elevada de PE, o PE-RT), polipropileno (PP), polibutilenos (PB); cualesquiera copolímeros de los mismos; copolímeros de poliolefina tales como poli(etileno-co-anhídrido maleico); poli(cloruro de vinilo) (PVC); y PVC clorado, es decir, CPVC; entre otros polímeros.

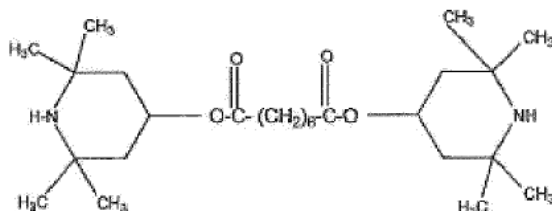
15 En algunos casos, los polímeros termoplásticos están entrecruzados. Como un ejemplo, el polietileno entrecruzado (PEX) se usa comúnmente para producir tubos de plástico de una o varias capas. Existen varios métodos de producción de PEX que utilizan varios mecanismos de entrecruzamiento y tecnologías de procesamiento diferentes. Por ejemplo, tres variedades comunes de PEX son PEX-a, PEX-b y PEX-c. PEX-a se produce mediante el método de Engel, que es un proceso de entrecruzamiento conducido por peróxido en el que el entrecruzamiento se produce bajo calor y presión elevados. En el proceso PEX-b, un silano se injerta o combina con una resina de PE. La tubería se extruye y, después de la extrusión, la tubería se expone al calor y la humedad para formar enlaces covalentes de oxígeno y silicio, o puentes de siloxano. En el proceso PEX-c, el tubo de polietileno se irradia con radiación de haz de electrones (EB). La radiación EB crea radicales libres, lo que facilita el entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas de polietileno. Existe la necesidad de nuevos métodos de fabricación y/o nuevas combinaciones químicas para mejorar el procesamiento y/o las propiedades terminadas del tubo de polímero.

25 El ejemplo 1 es un tubo polimérico flexible con un diámetro exterior de al menos 7.9 mm (5/16 pulgadas), con una resistencia al estallido de al menos 2,070 kPa (300 psi) medido de acuerdo con ASTM F876-08b y se proporciona un espesor de pared en ASTM F876-08b. El tubo incluye al menos 95% en peso del tubo polimérico de polímero estructural de polietileno, entre 0.1% y 0.50% en peso del tubo polimérico de un agente de entrecruzamiento, entre 0.05% y 0.6% en peso del tubo polimérico de un antioxidante, en el que el antioxidante comprende 3-(3-5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato, y entre 0.01 y 0.6% en peso del tubo polimérico de un estabilizante frente a la luz de amina impedida, seleccionado del grupo que consiste en



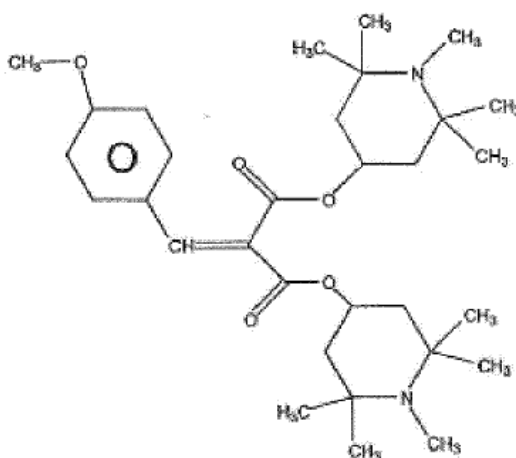
o un compuesto estabilizante a la luz de amina impedida que tiene dos estructuras de piperidina cada una con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina, en el que las estructuras de piperidina están unidas entre sí a través de un grupo puente, el grupo puente tiene uno o más enlaces dobles.

5 En el Ejemplo 3, el tubo polimérico flexible del Ejemplo 1 en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



10

En el Ejemplo 4, el tubo polimérico flexible del Ejemplo 1 en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



15

El ejemplo 5 es un tubo polimérico flexible con un diámetro exterior de al menos 7.9 mm (5.16 pulgadas), con un espesor de pared de entre 1.75 mm y 2.05 mm y una resistencia al estallido de al menos 2,070 kPa (300 psi). El tubo incluye al menos 95% en peso del tubo polimérico de polímero estructural de polietileno, entre 0.1% y 0.50% en peso del tubo polimérico de un agente de entrecruzamiento, entre 0.05% y 0.6% en peso del tubo polimérico de un antioxidante, en el que el antioxidante comprende 3-(3-5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo y entre 0.01% y 0.6% en peso del tubo polimérico de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina y ésteres saturados o insaturados C₁₂-C₂₁ en al menos una de las posiciones 3, 4 o 5 de la estructura piperidina.

20

En el Ejemplo 6, el tubo polimérico flexible del Ejemplo 5 en el que el agente de entrecruzamiento incluye peróxido de di-tert-butilo.

25

En el Ejemplo 8, el tubo polimérico flexible del Ejemplo 6 o el Ejemplo 7 en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

30

El Ejemplo 10 es un método para producir un tubo polimérico flexible. El método incluye proporcionar una mezcla de al menos 95% en peso de la mezcla de polímero estructural de polietileno, entre 0.1% y 0.5% en peso de la mezcla de un agente de entrecruzamiento, entre 0.05% y 0.6% en peso de la mezcla de un antioxidante, y entre 0.01% y 0.6% en peso del tubo polimérico de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de la luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina y ésteres saturados o insaturados de C₁₂-C₂₁ al menos una de las posiciones 3, 4 o 5 de la estructura piperidina. La mezcla se extruye a través de una matriz para producir una estructura en forma de tubo y el polímero estructural se reticula.

35

En el Ejemplo 11, el método del Ejemplo 10 en el que el agente de entrecruzamiento incluye peróxido de di-tert-butilo.

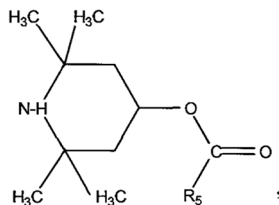
40

En el Ejemplo 12, el método del Ejemplo 10 o del Ejemplo 11 en el que el antioxidante es octadecil 3-(3-5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato.

ES 2 689 146 T3

En el Ejemplo 13, el método de cualquiera de los Ejemplos 10-12 en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

- 5 En el Ejemplo 14, el método de cualquiera de los Ejemplos 10-13 en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



- 10 En el que R₅ es un grupo alquilo o alilo C₂-C₂₄.

En el Ejemplo 15, el método de cualquiera de los Ejemplos 10-14 en el que el polímero estructural de polietileno se reticula al menos en parte mientras se está extruyendo la mezcla.

- 15 El ejemplo 16 es un tubo polimérico flexible con un diámetro exterior de al menos 5/16 pulgadas, con un espesor de pared de entre 1.75 mm y 2.05 mm y una resistencia al estallido de al menos 300 psi. El tubo incluye al menos 95% en peso del tubo polimérico de un polietileno entrecruzado, entre 0.1% y 0.5% en peso del tubo polimérico de un agente de entrecruzamiento, entre 0.05% y 0.6% en peso del tubo de polímero de un antioxidante, y entre 0.01% y 0.6% en peso del tubo polimérico de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de luz de amina impedida tiene dos grupos funcionales de piperidina, cada uno con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina, en donde los grupos funcionales piperidina están unidos entre sí a través de un grupo puente, teniendo el grupo puente una o más dobles enlaces.

- 20 En el Ejemplo 17, el tubo polimérico flexible del Ejemplo 16 en el que el agente de entrecruzamiento incluye peróxido de di-tert-butilo.

En el Ejemplo 18, el tubo polimérico flexible del Ejemplo 16 o el Ejemplo 17 en el que el antioxidante incluye octadecil 3-(3-5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato.

- 25 En el Ejemplo 19, el tubo polimérico flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-18 en el que el grupo puente incluye uno o más grupos funcionales éster.

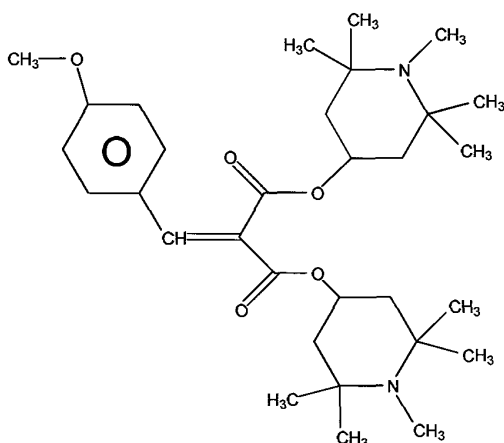
En el Ejemplo 20, el tubo polimérico flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-19 en el que el grupo puente incluye dos o más grupos funcionales éster.

- 30 En el Ejemplo 21, el tubo polimérico flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-20 en el que el grupo puente incluye un grupo metileno.

- 35 En el Ejemplo 22, el tubo polimérico flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-21 en el que el grupo puente incluye un grupo metileno entre dos grupos funcionales éster, en donde ambos grupos éster están unidos directamente a un grupo piperidina en 3, 4 de 5 posiciones.

- 40 En el Ejemplo 23, el tubo polimérico flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-22 en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

45 En el Ejemplo 24, el tubo polimérico flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-23 en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



5 El Ejemplo 25 es un método para producir un tubo polimérico flexible. El método incluye proporcionar una mezcla de al menos 95% en peso de la mezcla de polímero estructural de polietileno, entre 0.1% y 0.5% en peso de la mezcla de un agente de entrecruzamiento, entre 0.05% y 0.6% en peso de la mezcla de un antioxidante, y entre 0.01% y 0.6% en peso del tubo polimérico de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de luz de amina impedida tiene dos grupos funcionales de piperidina, cada uno con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina, en donde los grupos funcionales piperidina están unidos entre sí a través de un grupo puente, teniendo el grupo puente uno o más dobles enlaces. La mezcla se extruye a través de una matriz para producir una estructura en forma de tubo y el polímero estructural de polietileno se reticula.

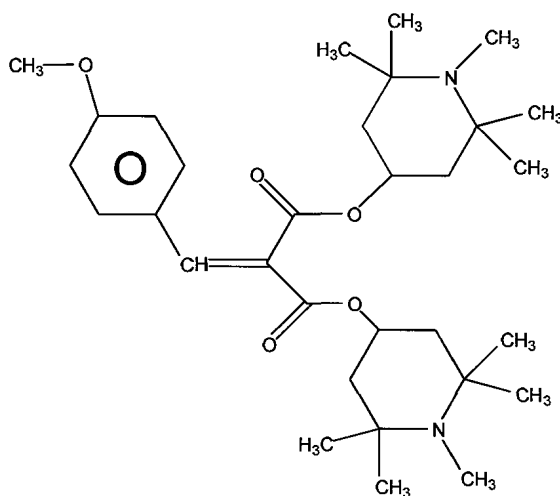
10 En el Ejemplo 26, el método del Ejemplo 25 en el que el agente de entrecruzamiento incluye peróxido de di-tert-butilo.

15 En el Ejemplo 27, el método del Ejemplo 25 o del Ejemplo 26 en el que el antioxidante es octadecil 3-(3-5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato.

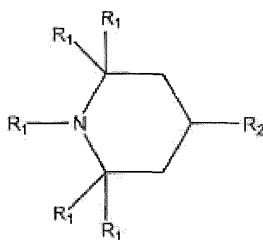
En el Ejemplo 28, el método de cualquiera de los Ejemplos 24-27 en el que el polímero estructural de polietileno se reticula al menos en parte mientras se está extruyendo la mezcla.

20 En el Ejemplo 29, el método de cualquiera de los Ejemplos 24-28 en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

25 En el Ejemplo 30, el método de cualquiera de los Ejemplos 24-29 en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



30 El Ejemplo 31 es un método para producir un tubo polimérico flexible. El método incluye proporcionar una mezcla de al menos 95% en peso de la mezcla de polímero estructural de polietileno, entre 0.1% y 0.5% en peso de la mezcla de un agente de entrecruzamiento, entre 0.05% y 0.6% en peso de la mezcla de un antioxidante, y entre 0.01% y 0.6% en peso del tubo polimérico de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de la luz de amina impedida tiene la siguiente estructura:



5 en el que al menos uno de los grupos R₁ en cada una de las posiciones 2 y 6 es una fracción alifática C₁-C₃₀ saturada o insaturada y en donde R₂ es una fracción alifática C₂-C₃₀ saturada o insaturada lineal, ramificada o cíclica tal como un hidrocarburo (que consiste en solo de carbono e hidrógeno), un éster, un éter u otro grupo funcional adecuado.

Breve descripción de los dibujos

10 La figura 1 muestra una serie de curvas de OIT que prueba diversas mezclas de polímeros.

Descripción detallada

15 Los tubos poliméricos de esta invención se pueden usar para una variedad de aplicaciones, por ejemplo, transporte de agua potable caliente y/o fría, calefacción de suelo radiante o aguas residuales, así como para su uso en rociadores contra incendios, tuberías de proceso en industrias tales como la industria de alimentos, y para transportar fluidos que no sean agua, como gases y lechadas, entre otros usos. En algunas realizaciones, estos tubos poliméricos incluyen un tubo de base con una o más capas dispuestas en el tubo de base. Ejemplos de varias capas que pueden disponerse sobre un tubo base polimérico se incluyen en la Solicitud de Estados Unidos No. 61/102.636, titulada "Métodos y composiciones para tubo de recubrimiento", presentada el 3 de octubre de 2008. En otras realizaciones, el tubo polimérico incluye el tubo de base sin capas dispuestas en el tubo de base.

20 El tubo base puede producirse utilizando un proceso de extrusión en el que se extruye una mezcla de polímeros a través de un molde para producir la forma del tubo base. La mezcla de polímeros incluye uno o más polímeros estructurales mezclados con diversos aditivos. Los diversos aditivos ayudan a procesar la mezcla de polímeros y/o mejorar las propiedades de la tubería. En algunas realizaciones de la invención, los aditivos incluyen tanto un antioxidante (AO) como un estabilizador de luz de amina impedida (HALS). Opcionalmente, la mezcla de polímeros también incluye uno o más agentes de entrecruzamiento y/o promotores de entrecruzamiento. El polímero estructural y los aditivos se pueden precomponer juntos para que la mezcla de polímeros se suministre como una materia prima. Alternativamente, dos o más de los componentes de la mezcla de polímeros se pueden suministrar por separado y los múltiples componentes se mezclan en estado fundido juntos inmediatamente antes o dentro del proceso de extrusión.

25 Aunque la memoria descriptiva describe el polímero estructural principalmente como polietileno (PE), los expertos en la materia entienden que se pueden usar otros diversos polímeros estructurales en lugar de polietileno. Por ejemplo, el polímero estructural puede ser una poliolefina tal como PE (por ejemplo, temperatura elevada en PE, o PE-RT), polipropileno (PP), polibutilenos (PB); cualesquiera copolímeros de los mismos; copolímeros de poliolefina tales como poli(etileno-co-anhidrido maleico); poli(cloruro de vinilo) (PVC); y PVC clorado, es decir, CPVC; entre otros polímeros. Las variedades específicas de PE que pueden usarse en la presente invención incluyen PE de alta densidad (HDPE), PE de baja densidad (LDPE), PE de densidad media (MDPE) o polietileno de peso molecular ultraalto, o combinaciones de los mismos. La mezcla de polímeros puede tener al menos 90% en peso de polímero estructural, al menos 95% en peso de polímero estructural, al menos 97% en peso de polímero estructural, o al menos 99% de polímero estructural.

30 Los ejemplos de grados específicos de PE que pueden usarse como polímero estructural en la presente invención son Lupolen 5261Z Q456 (MFR 2.0 g/10 min; densidad 0.954 g/cm³); Lupolen 5461B Q471 (10.0 g/10 min; 0.953 g/cm³); Lupolen 4261A Q416 (8.5 g/10 min; 0.946 g/cm³); XF 1522 (MFR 5.76 g/10 min; 0.953 g/cm³); BorPEX HE 1878 (3.0 g/10 min; 0.955 g/cm³); BorPEX HE 1878E (10.0 g/10 min; 0.951 g/cm³); BorPEX HE 2550 (6.0 g/10 min; 0.956 g/cm³); BorPEX HE 2591 (10.0 g/10 min; 0.944 g/cm³). (Los polímeros de Lupolen están disponibles en LyondellBasell, el polímero XF 1522 está disponible en Ineos, y los polímeros BorPEX están disponibles en Borealis. Todas las mediciones de la velocidad de flujo de fusión se toman a 190°C y 21.6 kg.)

35 Además, el polímero estructural puede estar entrecruzado o puede no estar entrecruzado en el tubo terminado. Los polímeros estructurales entrecruzados incluyen PE o cualquiera de las otras poliolefinas mencionadas anteriormente. Los sistemas poliméricos entrecruzados se pueden reticular a través de una variedad de procesos de entrecruzamiento, que incluyen los procesos PEX-a, PEX-b y PEX-c descritos anteriormente, reticulación UV o mediante cualquier otro proceso de entrecruzamiento. La cantidad total de agente de entrecruzamiento (por ejemplo, uno cualquiera o más de los agentes de entrecruzamiento descritos en este documento) puede ser de 0.28-0.39% en peso, de 0.1-0.5% en peso o de 0.2 a 0.45% en peso, o aproximadamente 0.35 % en peso, o aproximadamente 0.28% en peso basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros puede incluir agente(s) de entrecruzamiento o promotor(es) reticulante(s) que facilitan el entrecruzamiento del polímero estructural. Por ejemplo, diversos agentes de entrecruzamiento facilitan el entrecruzamiento del polímero estructural a presión y temperatura elevadas inherentes al proceso de extrusión. Dichos agentes de entrecruzamiento se pueden usar para facilitar el método de producción de tuberías PEX-a u otros procesos químicos similares. Ejemplos de agentes de entrecruzamiento que facilitan este tipo de entrecruzamiento incluyen iniciadores de radicales libres activados térmicamente tales como peróxidos orgánicos de Arkema (por ejemplo, peróxidos de dialquilo: peróxido de dicumilo, peróxido de di(t-butilo), di(t-amilo)-peróxido, 2,5-di(t-butil)peroxi-2,5-dimetil-3-hexino, a,a-bis(t-butilperoxi)-diisopropilbenceno (que puede contener múltiples isómeros), peróxido de t-butilcumilo, 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano; peróxidos de diacilo: peróxido de benzoilo, peróxido de decanoilo, peróxido de laurilo, peróxido de ácido succínico; Diperoxiacetales: 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(t-butilperoxi)-ciclohexano, 1,1-di(t-amilperoxi)-ciclohexano, n-butil-4,4-di(t-butilperoxi)valerato, etil 3,3-di(t-amilperoxi)butanoato, 3,3-di(t-butilperoxi)butirato de etilo, mezcla de 40% de 1,1-di(t-butilperoxi)-ciclohexano y 25% de t-butilperoxi-2-etilhexanoato; Hidroperóxidos: Hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo; Peróxidos de cetona: peróxido de metil etil cetona, peróxido de 2,4-pentanodiona, mezcla de peróxido de metil etil cetona e hidroperóxido de cumeno; Peroxidocarbonatos: peroxidocarbonato de di(t-propilo), peroxidocarbonato de di(sec-butilo), peroxidocarbonato de di(2-etilhexilo).

Además, diversos agentes de entrecruzamiento facilitan el entrecruzamiento del polímero estructural cuando se expone al calor y a la humedad. Dichos agentes de entrecruzamiento pueden usarse para facilitar el método de producción de tuberías PEX-b u otros procesos químicos similares. Por ejemplo, un silano se mezcla con un polímero estructural tal como resina HDPE y, cuando se expone al calor y la humedad, el silano se acopla al HDPE y también forma enlaces covalentes oxígeno-silicio ("puentes" de siloxano) entre grupos silano. Este tipo de enlace también puede ser facilitado por PE que tiene grupos silano (por ejemplo, un grupo vinilsilano) pre-injertados en la cadena del polímero antes de la extrusión del polímero.

Se pueden añadir otros agentes para acelerar, o promover, un proceso de entrecruzamiento, por ejemplo, cualquiera de los procesos de entrecruzamiento descritos anteriormente. Los ejemplos de promotores/agentes de entrecruzamiento podrían ser cualquier compuesto químico que contenga una insaturación en la molécula. Los ejemplos representativos provienen de la familia de acrilatos de monómeros y oligómeros, derivados de estireno, éteres alílicos, éteres vinílicos, poliésteres insaturados u otros compuestos adecuados. Los ejemplos específicos incluyen compuestos funcionalizados (preferiblemente moléculas Boltorn acriladas o aliladas suministradas por Perstorp, Suecia) y/o trialilcianurato (TAC). Además, se puede usar cualquier combinación de estos promotores/agentes en la mezcla de polímeros para mejorar la eficacia del entrecruzamiento.

Las mezclas de polímeros también incluyen una combinación de uno o más antioxidantes (AO) junto con uno o más fotoestabilizadores de aminas impedidas (HALS). Los AO se pueden usar para conservar la mezcla de polímeros durante el proceso de producción, por ejemplo, cuando la mezcla de polímeros se expone al calor y la presión elevados del proceso de extrusión. Específicamente, algunos polímeros estructurales como PE tenderán a perder sus propiedades mecánicas a través de la degradación oxidativa cuando se exponen al calor y la presión, en algunos casos formando cadenas más cortas, disminuyendo efectivamente el peso molecular promedio del polímero estructural y cambiando las características del polímero estructural.

Los AO también pueden facilitar el mantenimiento de las propiedades de las tuberías a lo largo del tiempo, especialmente cuando la tubería está expuesta al cloro u otros agentes oxidantes. En un ejemplo, un fluido que está presente en la tubería puede contener agentes oxidantes tales como cloro, que con el tiempo puede tender a oxidar y descomponer un polímero estructural tal como PE. Dicha oxidación puede causar la degradación de las propiedades del polímero estructural y la tubería terminada. En algunos ejemplos, los AO tienden a conservar las propiedades del polímero estructural en presencia de un entorno oxidativo. La cantidad total de AO (por ejemplo, uno cualquiera o más de los AO descritos aquí) puede ser de 0.38-0.57% en peso, de 0.05-0.6% en peso o de 0.2 a 0.6% en peso, o aproximadamente 0.5% en peso basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

El antioxidante de la presente invención comprende octadecil 3-(3-5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato (Irganox 1076). Los AO adecuados incluyen antioxidantes fenólicos. Los ejemplos de dichos AO que son útiles de acuerdo con la divulgación incluyen monofenoles alquilados tales como 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol; 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol; 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol; 2,6-diciclopentil-4-metilfenol; 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-dioctadecil-4-metilfenol; 2,4,6-triciclohexilfenol; 2,6-di-tert-butil-4-metoxietilfenol; nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol; 2,4-dimetil-6-(1'-dimetilundec-1'-il)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol; alquiltiometilfenoles tales como 2,4-dioctiltiometil-6-tertbutilfenol; 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol; 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol; 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol; hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas tales como 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol; 2,5-di-tert-butilhidroquinona; 2,5-di-tert-amilhidroquinona; 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol; 2,6-di-tert-butilhidroquinona; 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol; 3,5-di-tert-butil-1-4-hidroxifenil estearato; adipato de bis(3,5-di-tert-butilo-4-hidroxifenilo); tocoferoles tales como α -tocoferol; β -tocoferol; γ -tocoferol; delta-tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E); tiodicil éteres hidroxilados tales como 2,2'-tiobis (6-tert-butil-4-metilfenol); 2,2'-tiobis (4-octilfenol); 4,4'-tiobis (6-tert-butil-3-metilfenol); 4,4'-tiobis(6-tert-butil-2-metilfenol); 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol); 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro; alquildenobisfenoles tales como 2,2'-metilenbis(6-tert-butil-4-metilfenol); 2,2'-metilenbis(6-tert-butil-4-etilfenol); 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-

fenol]; 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol); 2,2'-metilenbis(4,6-di-tert-butilfenol); 2,2'-etilidenebis(4,6-di-tert-butilfenol); 2,2'-etilidenebis(6-tert-butil-4-isobutilfenol); 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol]; 2,2'-metilenbis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol]; 4,4'-metilenbis(2,6-di-tert-butilfenol); 4,4'-metilenbis(6-tert-butil-2-metilfenol); 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; 2,6-bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxbencil)-4-metilfenol; 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano; etilenglicol bis[3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil)butirato]; bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diclo-pentadieno; bis[2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-tert-butil-4-metilfenil]tereftalato; 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxbencil)butano; 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencil)propano; 2,2-bis-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano; 1,1,5,5-tetra(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano; Compuestos de O-, N- y S-bencilo tales como 3,5,3',5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxi-dibencil éter; octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato; tridecil-4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilmercaptoacetato; tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencil)amina; bis(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiototefalato; bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencil)sulfuro; isoocetil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencilmercaptoacetato; malonatos hidroxibencilados tales como dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-2-hidroxbencil)malonato; di-octadecil-2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato; di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencil)malonato; bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencil)malonato; compuestos de hidroxibencilo aromáticos tales como 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencil)-2,4,6-trimetilbenceno; 1,4-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno; 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencil)fenol; compuestos de triazina tales como 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina; 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina; 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenoxi)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenoxi)-1,2,3-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencil)isocianurato; 1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato; 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)isocianurato; 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)-hexahidro-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxbencil)isocianurato; bencilfosfonatos tales como dimetil-2,5-di-tert-butil-4-hidroxbencilfosfonato; dietil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencilfosfonato; dioctadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencilfosfonato; dioctadecil-5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato; la sal de calcio del éster monoetilico del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxbencilfosfónico; acilaminofenoles tales como 4-hidroxi-lauranilida; 4-hidroxiestearánida; octil N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)carbamato; ésteres de ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; ésteres de ácido β -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano, 3,9-bis[2-(3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi)-1,1-dime-tiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecano; ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; o ésteres de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilacético con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano, o mezclas de los mismos.

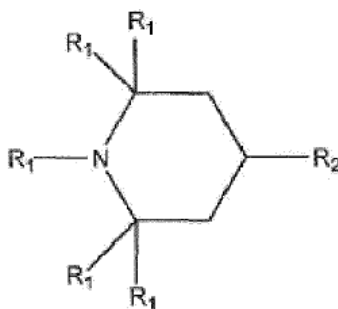
HALS son compuestos en los que un grupo amino está estéricamente impedido por grupos funcionales adyacentes. En algunas realizaciones, las propiedades físicas de los polímeros estructurales tales como PE tenderán a degradarse con el tiempo cuando se exponen a longitudes de onda de luz ultravioleta (UV). El uso de HALS en la mezcla de polímeros interfiere con esta degradación y facilita el mantenimiento de las propiedades del polímero estructural a lo largo del tiempo. La cantidad total de HALS (por ejemplo, uno cualquiera o más de los HALS descritos en este documento) puede ser de 0.05-0.15% en peso de 0.05-0.2% en peso de 0.01-0.6% en peso o de 0.05 a 0.3% en peso. aproximadamente 0.1 % en peso, o aproximadamente 0.15% en peso basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

Los ejemplos de HALS que se pueden incluir en la mezcla de polímeros de acuerdo con la divulgación incluyen N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexano-1,6 diamina (Chimassorb 944 de CIBA); 1,5,8,12-Tetrakis[4,6-bis(N-butil-N-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazin-2-ilo]-1,5,8,12-tetraazadodecano (Chimassorb 119 de CIBA); ácido decanodioico, éster de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (Tinuvin 770 de CIBA o Hostavin N17 de CLARIANT); ácido decanodioico, éster de bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(metil)-4-piperidil) (Tinuvin 765 de CIBA); ácido decanodioico, éster de bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidil) (Tinuvin 123 de CIBA); ácido butanodioico, dimetiléster, polímero con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol (Tinuvin 622 de CIBA) o polímero de dimetil succinato y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol (Lowilite 62 de GREAT LAKES POLYMER ADDITIVES); 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-on (Hostavin N20 de CLARIANT); mezcla de 2,2,4,4-tetrametil-20-(β -miristilo y lauril-oxicarbonil)-etil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21 (Hostavin N24 de CLARIANT); polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-on y Epiclorohidrina (Hostavin N30 de CLARIANT); una mezcla de Hostavin N24 y N30 (Hostavin N321 de CLARIANT); polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-on y epiclorohidrina mezclada con captadores de ácidos (Hostavin N391 de CLARIANT); bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-2-(4-metoxi-bencilideno)malonato (Hostavin PR-31 de CLARIANT); 1,3

bencenodocarboxamida, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) (Nylostab S-EED de CLARIANT); 1,6-hexandiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímeros con 2,4-dicloro-6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi)fenol (Cyasorb THT 4611 de CYTEC); 1,6-hexandiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímeros con productos de reacción de morfolina-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi) fenol metilado (Cyasorb THT 6435 de CYTEC); 1,6-hexandiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímeros con 2,4-dicloro-6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina (Cyasorb UV-3346 de CYTEC); 1,6-hexandiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímeros con productos de reacción de morfolina-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina metilado (Cyasorb UV-3529 de CYTEC); 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil estearato (mezcla de adyuvante de grasa) (Cyasorb UV-3853 de CYTEC); Cyasorb UV3853 disperso en polipropileno o LDPE (Cyasorb UV3853PP4 (40% HALS, 60% PP), Cyasorb UV3853PP5 (50% HALS, 50% PP) y Cyasorb UV3853S (50% HALS, 50% LDPE)); poli[[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diilo]](2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo)imino]hexametilenol(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] (Lowilite 94 de CHEMTURA); ácido butanodioico, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo); ácido decanodioico, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo); el condensado de 1-(2-hidroxietyl)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina y ácido succínico; condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrotriacetato; tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato; bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butyl-2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butylbencil)-malonato; condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano; el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano; 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona; una mezcla de 4-hexadeciloxi y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. (192268-64-7)); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida; N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida; N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina; un diéster de ácido 4-metoximetilomalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxi-piperidina; poli[[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano]; un producto de reacción de copolímero de α -olefina de anhídrido de ácido maleico con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina. Además, se puede usar cualquier combinación del HALS anterior en la mezcla de polímeros.

En algunas variantes de la divulgación, la mezcla de polímeros que comprende un HALS que incluye piperidina. En algunas de dichas variantes, los HALS tienen la siguiente estructura química general:

Fórmula 1:



en el que cada R₁ puede ser hidrógeno o una fracción alifática C₁-C₃₀ saturada o insaturada; y

en el que R₂ puede ser una fracción alifática C₂-C₃₀ saturada o insaturada lineal, ramificada o cíclica tal como un hidrocarburo (que consiste únicamente en carbono e hidrógeno), un éster, un éter u otro grupo funcional adecuado.

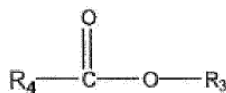
En algunas variantes de la divulgación, al menos uno de los grupos R₁ en cada una de las posiciones 2 y 6 es una fracción alifática C₁-C₃₀ saturada o insaturada lineal, ramificada o cíclica, mientras que en otras variantes de la divulgación ambos grupos R₁ en cada una de las posiciones 2 y 6 es una fracción alifática lineal, ramificada o cíclica C₁-C₃₀ saturada o insaturada. En un ejemplo, uno o ambos de los grupos R₁ en las posiciones 2 y 6 en el anillo de piperidina son grupos alquilo (por ejemplo, un grupo metilo o etilo), y el R₁ en la posición 1 en el anillo de piperidina es un hidrógeno, metilo o grupo etilo

En algunas variantes de la divulgación, R₂ es un grupo funcional alifático lineal o ramificado de cadena larga (C₆ o más, C₈ o más, C₁₂ o más, o C₁₆ o más), al menos una parte del cual es compatible con un polímero estructural no polar tal como PE. (ver, por ejemplo, Fórmula 3 a continuación). En otras variantes de la divulgación, R₂ puede incluir una estructura alicíclica tal como un segundo anillo de piperidina. Cuando R₂ incluye un anillo de piperidina, una porción de R₂ puede actuar como un puente entre dos anillos de piperidina (véanse, por ejemplo, las Fórmulas 4 y 5 a continuación). En algunas de dichas variantes de la divulgación, el puente entre los dos anillos de piperidina puede ser una fracción alifática saturada

o una fracción alifática insaturada (por ejemplo, puede contener un doble enlace C-C tal como metileno, por ejemplo, como se muestra en la Fórmula 5 a continuación). Además, R₂ también se puede incluir en otras posiciones en el anillo de piperidina, por ejemplo, en una cualquiera, dos o tres de las posiciones 3, 4 y 5 en el anillo de piperidina.

5 En algunas variantes de la divulgación, R₂ puede ser un éster y puede tener la fórmula general:

Fórmula 2



10

en el que R₃ puede ser el anillo de piperidina (donde la fracción éster está unida directamente al anillo de piperidina) o un grupo funcional adicional (por ejemplo, un grupo funcional alifático saturado o insaturado C₁-C₃₀) que funciona como un grupo puente entre el resto éster y el anillo de piperidina; y

15

en el que R₄ puede ser una fracción que contiene carbono saturado o insaturado, por ejemplo, un grupo de función alifática (por ejemplo, un grupo alifático lineal, ramificado o cíclico). En algunas variantes de la divulgación, R₄ junto con el átomo de carbono del resto éster puede formar un éster C₂-C₃₀ saturado o insaturado.

20

En otras variantes de la divulgación, las posiciones de los grupos R₃ y R₄ pueden intercambiarse, estando R₄ unido directa o indirectamente al anillo de piperidina y R₃ es un grupo funcional saturado o insaturado C₁-C₃₀.

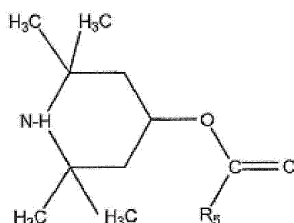
25

En algunas variantes de la divulgación, uno de R₃ o R₄ forma un puente entre el grupo éster y un segundo grupo éster, y el segundo grupo éster puede estar unido a una segunda fracción piperidina (véanse, por ejemplo, las Fórmulas 4 y 5 a continuación). En algunas de dichas variantes de la divulgación, este grupo puente puede ser insaturado (por ejemplo, contiene un doble enlace C-C tal como una fracción metileno), mientras que en otras variantes de la divulgación el grupo puente puede estar saturado.

30

Cyasorb UV-3853 o estearato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo (mezcla de ácidos grasos, que tiene la estructura química:

Fórmula 3:



35

en el que R₅ es un grupo alquilo o alilo C₂-C₂₄. En algunas realizaciones, el HALS contiene una mezcla de diferentes formas de Cyasorb, por ejemplo, R₅ es una mezcla de diferentes restos de ácidos grasos posibles de modo que la porción de éster en el Cyasorb es una mezcla de dos o más de esteárico, palmítico, heptadecanoico, mirístico, oleico y otros ésteres.

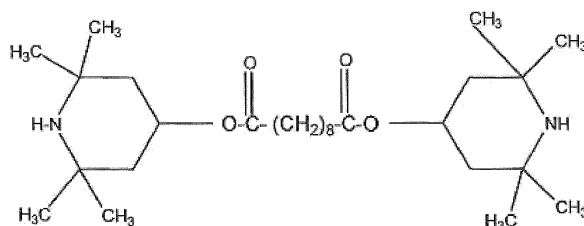
40

A continuación, se proporcionan en las Fórmulas 4-5 varios ejemplos de HALS de la presente invención:

Tinuvin 770, o ácido decanodioico, bis(2,2,6,6 tetrametil-4-piperidinilo), tiene la siguiente estructura:

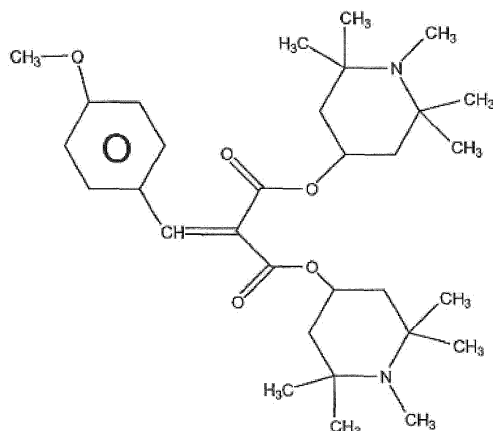
45

Fórmula 4:



Además, Hostavin PR-31, o bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-2-(4-metoxi-bencilideno) malonato, tiene la siguiente estructura:

Fórmula 5:



5

Un método para probar la estabilidad de un tubo en presencia de un agente oxidante es la prueba del Tiempo de Inducción Oxidativa (OIT). En esta prueba, se coloca una muestra del material de tubería en un DSC y se mantiene a una temperatura constante de 200°C en una atmósfera rica en oxígeno. Se mide la cantidad de tiempo hasta la inducción de la degradación del polímero. Un tiempo más largo antes de que se observe un cambio en el flujo de calor indica que la muestra sería relativamente más estable en presencia de un agente oxidante. El método de prueba para la prueba de OIT es ASTM-D3895-80.

10

Otra prueba que se realiza en muestras de tubos para evaluar la resistencia a la oxidación se llama prueba de Resistencia Oxidativa (OR). Esta prueba se describe en ASTM F 2023-04 (abril de 2004). Esta prueba coloca agua clorada en una tubería bajo una serie de combinaciones diferentes de presión elevada y temperatura hasta que la tubería falla. El tiempo hasta la falla de la tubería en las diferentes combinaciones de temperatura y presión se usa para estimar la vida útil de la tubería. Se ha encontrado que la prueba OIT se correlaciona con los resultados de la prueba OR. Por ejemplo, los tubos de polímero que alcanzan tiempos más largos en la prueba de la OIT también tienden a tener un tiempo más prolongado hasta la falla en la prueba OR.

15

20

En algunas realizaciones de la invención, la combinación de un AO y un HALS proporciona un nivel aumentado de resistencia a la oxidación con respecto al uso de AO o HALS solo. Específicamente, en algunas realizaciones, la combinación incluye uno o más de los AO fenólicos descritos anteriormente junto con uno o más de los HALS descritos anteriormente (por ejemplo, la piperidina, HALS que contiene éster, el HALS que contiene piperidina con cadena larga (por ejemplo, recto), o grupos funcionales alifáticos ramificados que son compatibles con polímeros estructurales tales como PE, o el HALS con grupos puente no saturados entre los grupos piperidina). Una mezcla de polímeros de ejemplo comprende 0.28-0.39% en peso de agente de entrecruzamiento, 0.38-0.57% en peso de AO, 0.05-0.2% en peso de HALS, y el resto es un polímero estructural tal como PE junto con otros aditivos opcionales. Otra mezcla polimérica de ejemplo incluye 0.1-0.5% en peso de agente de entrecruzamiento, 0.05-0.6% en peso de AO, 0.01-0.6% en peso de HALS, y el resto es un polímero estructural tal como PE junto con otros aditivos opcionales. Todavía otra mezcla polimérica de ejemplo incluye 0.2-0.45% en peso de agente de entrecruzamiento, 0.2-0.6% en peso de AO, 0.05-0.3% en peso de HALS, y el resto es un polímero estructural tal como PE junto con otros aditivos opcionales. En otro ejemplo, la mezcla polimérica incluye aproximadamente 0.35% en peso o aproximadamente 0.28% en peso de agente de entrecruzamiento, aproximadamente 0.5% en peso de AO, aproximadamente 0.1% en peso o aproximadamente 0.15% en peso de HALS, y el resto es polímero estructural tal como PE junto con otros aditivos opcionales.

25

30

35

Ciertas combinaciones de AO/HALS de la invención pueden proporcionar una resistencia a la oxidación medida en la prueba de OR de más de 50 años, más de 75 años, más de 100 años, más de 150 años o más de 200 años. Ciertas combinaciones AO/HALS también pueden proporcionar más de 60 minutos, más de 75 minutos, más de 90 minutos, más de 100 minutos o más de 125 minutos con la prueba OIT. Además, otra prueba descrita en ASTM 876-08b, es la prueba de funcionalidad del estabilizador. Esta prueba se utiliza para demostrar la capacidad de un material de tubería para soportar condiciones de temperatura elevada a largo plazo.

40

Ejemplos de diversas mezclas de polímeros y los resultados de OR o OIT de estas diversas mezclas de polímeros se proporcionan a continuación. Las curvas de DSC para la prueba de OIT en los Ejemplos 1-5 se proporcionan en la FIG. 1. El porcentaje en peso a lo largo de esta aplicación se basa en el porcentaje en peso con respecto a la mezcla de polímero completa a menos que se indique lo contrario.

45

Ejemplo 1

50

5 Los siguientes componentes se mezclaron entre sí para formar una combinación de polímeros: 0.39% en peso de agente de entrecruzamiento de peróxido de t-butilo y el polímero de polietileno Lupolen 5261Z Q456 restante. La mezcla de polímeros se hizo pasar a través de una extrusora de RAM para formar el material en forma de tubo. Una pequeña muestra (aproximadamente 5 gramos) de la tubería se sometió a la prueba de OIT descrita anteriormente. El inicio de la degradación oxidativa ocurrió en menos de 1 minuto.

Ejemplo 2

10 Se formó una mezcla de polímeros de la misma manera que la descrita con respecto al Ejemplo 1, añadiéndose Tinuvin 770 a la mezcla de polímeros en una cantidad de 0.2% en peso (el % en peso de Lupolen 5261Z Q456 se redujo una cantidad correspondiente para Tinuvin 770). La prueba OIT realizada en esta muestra mostró que la degradación oxidativa ocurrió en aproximadamente 17-18 minutos.

15 Ejemplo 3

20 Se formó una mezcla de polímeros de la misma manera que la descrita con respecto al Ejemplo 1, se añadió PP18S (que es idéntico a Irganox 1076) a la mezcla de polímeros en una cantidad de 0.57% en peso (se redujo el % en peso de Lupolen 5261Z Q456) un monto correspondiente para contabilizar el PP18S). La prueba OIT realizada en esta muestra mostró que la degradación oxidativa ocurrió en aproximadamente 33 minutos.

Ejemplo 4

25 Se formó una mezcla de polímeros de la misma manera que la descrita con respecto al Ejemplo 1, con PP18S añadido a la mezcla de polímeros en una cantidad de 0.57% en peso y Tinuvin 770 añadido a la mezcla de polímeros en una cantidad de 0.2% en peso (el % en peso del Lupolen 5261Z Q456 se redujo una cantidad correspondiente para acabar con Tinuvin 770 y PP18S). La prueba OIT realizada en esta muestra mostró que la degradación oxidativa ocurrió en aproximadamente 107 minutos.

30 Ejemplo 5

35 Se formó una mezcla de polímeros de la misma manera que la descrita con respecto al Ejemplo 1, se añadió PP18S a la mezcla de polímeros en una cantidad de 0.57% en peso y se añadió Cyasorb 3853 a la mezcla de polímeros en una cantidad de 0.2% en peso (el % en peso del Lupolen 5261Z Q456 se redujo una cantidad correspondiente para acabar con Cyasorb 3853 y PP18S). La prueba OIT realizada en esta muestra mostró que la degradación oxidativa ocurrió en aproximadamente 80 minutos.

Ejemplo 6

40 Se produjo un tubo de polímero de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 3. La tubería fue sometida a pruebas de OR. Los resultados de las pruebas de OR indican que la tubería tendrá una vida estimada de 10-40 años en presencia de un agente oxidativo como el cloro.

Ejemplo 7

45 Se produjo un tubo de polímero de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 4. La tubería fue sometida a pruebas de OR. Los resultados de las pruebas de OR indican que la tubería tendría una vida estimada de más de 200 años en presencia de un agente oxidativo como el cloro.

50 Ejemplo 8

55 Se produjo un tubo de polímero según el método descrito en el Ejemplo 1, excepto que se añadió Hostavin PR 31 al 0.05% en peso, se añadió PP18S al 0.50% en peso, se añadió el agente de entrecruzamiento de peróxido de t-butilo al 0.35% en peso, el resto es Lupolen 5261Z Q456. Una muestra de esta tubería se probó de acuerdo con la prueba de Funcionalidad del Estabilizador y la muestra alcanzó 4300 horas (3000 horas se considera un resultado de prueba aprobatorio).

Ejemplo 9

60 Se produjo un tubo de polímero según el método descrito en el Ejemplo 8, excepto que se añadió Hostavin PR 31 al 0.1% en peso. Una muestra de este tubo se probó de acuerdo con la prueba de Funcionalidad del Estabilizador y la muestra logró más de 4300 horas (3000 horas se considera un resultado de prueba aprobatorio).

65 Los Ejemplos 1-9 muestran que el uso de las combinaciones AO/HALS de la presente invención en mezclas de polímeros para la producción de tuberías proporciona una resistencia oxidativa relativamente alta, y en algunos casos proporciona una mayor resistencia oxidativa que los resultados de las mezclas de polímeros solo AO y solo HALS indicaría (es decir,

la combinación de ciertos tipos de HALS y ciertos tipos de AO proporciona resultados mayores que la suma de los resultados del HALS solo y del AO solo).

5 Varios HALS adicionales también se procesaron en un sistema de extrusión de RAM, proporcionando una indicación de la procesabilidad para ciertos HALS. Los HALS se introdujeron en las mezclas de polímeros como se describe en el Ejemplo 4 (los diversos HALS se añadieron en lugar de Tinuvin 770). Los siguientes HALS no parecían ser muy miscibles con el polímero estructural de PE, y la mezcla de polímeros extruidos no era homogénea, con dominios substanciales de HALS visibles en el tubo: Tinuvin 622, Tinuvin 123, Tinuvin 111, Cyasorb 3346, Cyasorb 3529, THT 6460, THT 7001, 10 Univil 4050, Univil 5062, Lowilite 94, Chimassorb 994 LD, Chimassorb 2020, Hostavin N20, Hostavin N30 y Hostavin N321. Los tubos fabricados a partir de cada una de estas mezclas de polímeros fallaron en la prueba de resistencia al estallido de acuerdo con la especificación estándar para tubería PEX (ver ASTM F876-08b (enero de 2009)). Varias de estas formulaciones HALS (que incluyen las formulaciones Cyasorb 3853 y Tinuvin 622) también se procesaron a través de un sistema de extrusión de doble sinfín. Bajo el mecanismo de mezclado más riguroso de una extrusora de doble 15 sinfín, las mezclas de polímeros que incorporaron estas HALS fueron más homogéneas y la tubería resultante pasó la prueba de resistencia al estallido.

El Tinuvin 770, el Cyasorb 3853 y el Hostavin PR 31 también se procesaron como se describió anteriormente en el Ejemplo 4. El tubo producido a partir de estas mezclas de polímeros usando una extrusora de RAM proporcionó una mezcla de polímeros homogénea. Las muestras de estos tubos pasaron las pruebas de resistencia al estallido y todos los demás 20 requisitos de la especificación ASTM F876.

En algunas variantes de la divulgación de la presente invención, el tubo resultante tiene un diámetro externo de 5/16 pulgadas o más, o una DO de 1/2 pulgadas o más. El espesor de la pared puede ser, por ejemplo, +/- 1.78 mm para la tubería de 1/2 pulgada. La resistencia al estallido puede ser de 215 psi o más, 250 psi o más, o 300 psi o más. Otros 25 espesores de pared, tolerancias de espesor y dianas de resistencia al estallido se proporcionan en ASTM F876-08b.

Las muestras de tubería Tinuvin 770, Cyasorb 3853 y Hostavin PR 31 también se probaron de acuerdo con el método de prueba NSF 61 para determinar la cantidad de HALS que se filtra desde la tubería hacia el agua que reside en la tubería. La especificación NSF 61. La tubería experimental que usaba Cyasorb 3853 y Hostavin PR 31 pasó la prueba NSF 61, 30 mientras que Tinuvin 770 no pasó la prueba NSF 61.

Sin estar limitados por la teoría, se cree que las porciones de ácido graso de cadena relativamente larga que no actúan como grupos puente en el Cyasorb 3853 proporcionan una porción del compuesto Cyasorb 3853 que es compatible con el polímero estructural de PE. Esta compatibilidad proporciona un nivel de miscibilidad y homogeneidad en la mezcla de 35 polímeros que mejora la resistencia al estallido del tubo terminado y evita la lixiviación del Cyasorb 3853 en el agua que está dentro de la tubería. Además, de nuevo sin estar limitado por la teoría, se cree que el doble enlace de metileno disponible en el compuesto Hostavin PR 31 proporciona un sitio en el que Hostavin puede realmente unirse con el polímero estructural de PE, bloqueando esencialmente el HALS y evitando la HALS de lixiviar en el agua que está dentro de la tubería. 40

REIVINDICACIONES

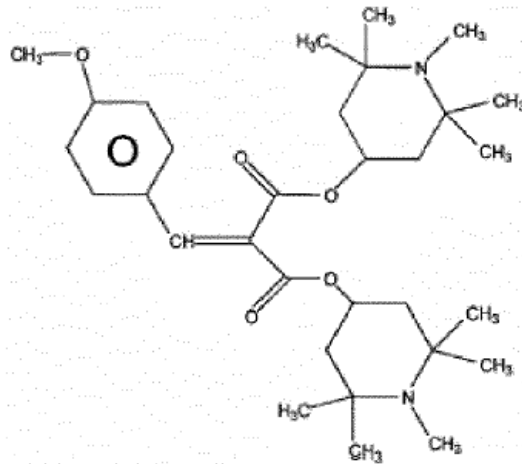
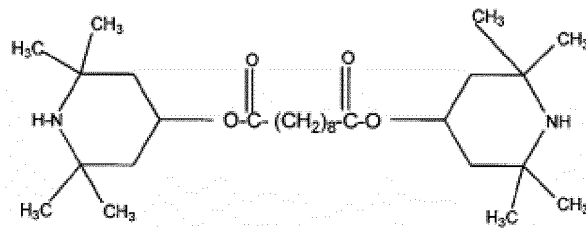
1. Un tubo polimérico flexible con un diámetro exterior de al menos 7.9 mm (5/16 pulgadas), con una resistencia al estallido de al menos 2.070 kPa (300 psi) medida de acuerdo con ASTM F876-08b y un espesor de pared como se proporciona en ASTM F876-08b, la tubería comprende:

al menos 95% en peso del tubo polimérico de polímero estructural de polietileno;

entre 0.1% y 0.50% en peso del tubo polimérico de un agente de entrecruzamiento;

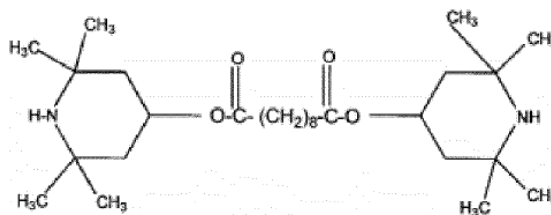
entre 0.05% y 0.6% en peso del tubo polimérico de un antioxidante; en el que el antioxidante comprende 3-(3-5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo; y

entre 0.01% y 0.6% en peso del tubo polimérico de un estabilizador de luz de amina impedida, seleccionado del grupo que consiste de:

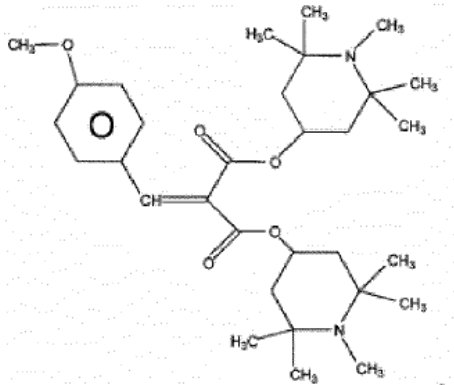


un compuesto estabilizador de luz de amina impedida que tiene dos estructuras de piperidina, cada una con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina, donde las estructuras de piperidina están unidas entre sí a través de un grupo puente, el grupo puente tiene más dobles enlaces.

2. El tubo polimérico flexible de la reivindicación 1, en el que el estabilizador de luz de amina impedida comprende:



3. El tubo polimérico flexible de la reivindicación 1, en el que el estabilizador de luz de amina impedida comprende:



- 5 4. El tubo polimérico flexible de la reivindicación 1, en el que el grupo puente comprende uno o más grupos funcionales éster.
- 10 5. El tubo polimérico flexible de la reivindicación 1 o 4, en el que el grupo puente comprende dos o más grupos funcionales éster.
- 15 6. El tubo polimérico flexible de la reivindicación 1, en el que el grupo puente comprende un grupo metileno.
- 20 7. El tubo polimérico flexible de la reivindicación 1, en el que el grupo puente comprende un grupo metileno entre dos grupos funcionales éster, en donde ambos grupos éster están unidos directamente a un grupo piperidina en 3, 4 de 5 posiciones.
8. El tubo polimérico flexible de la reivindicación 1, en el que el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.
9. El tubo polimérico flexible de la reivindicación 1, en el que el agente de entrecruzamiento comprende peróxido de di-tert-butilo.
10. El tubo polimérico flexible de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tubo tiene un espesor de pared de entre 1.75 mm y 2.05 mm.

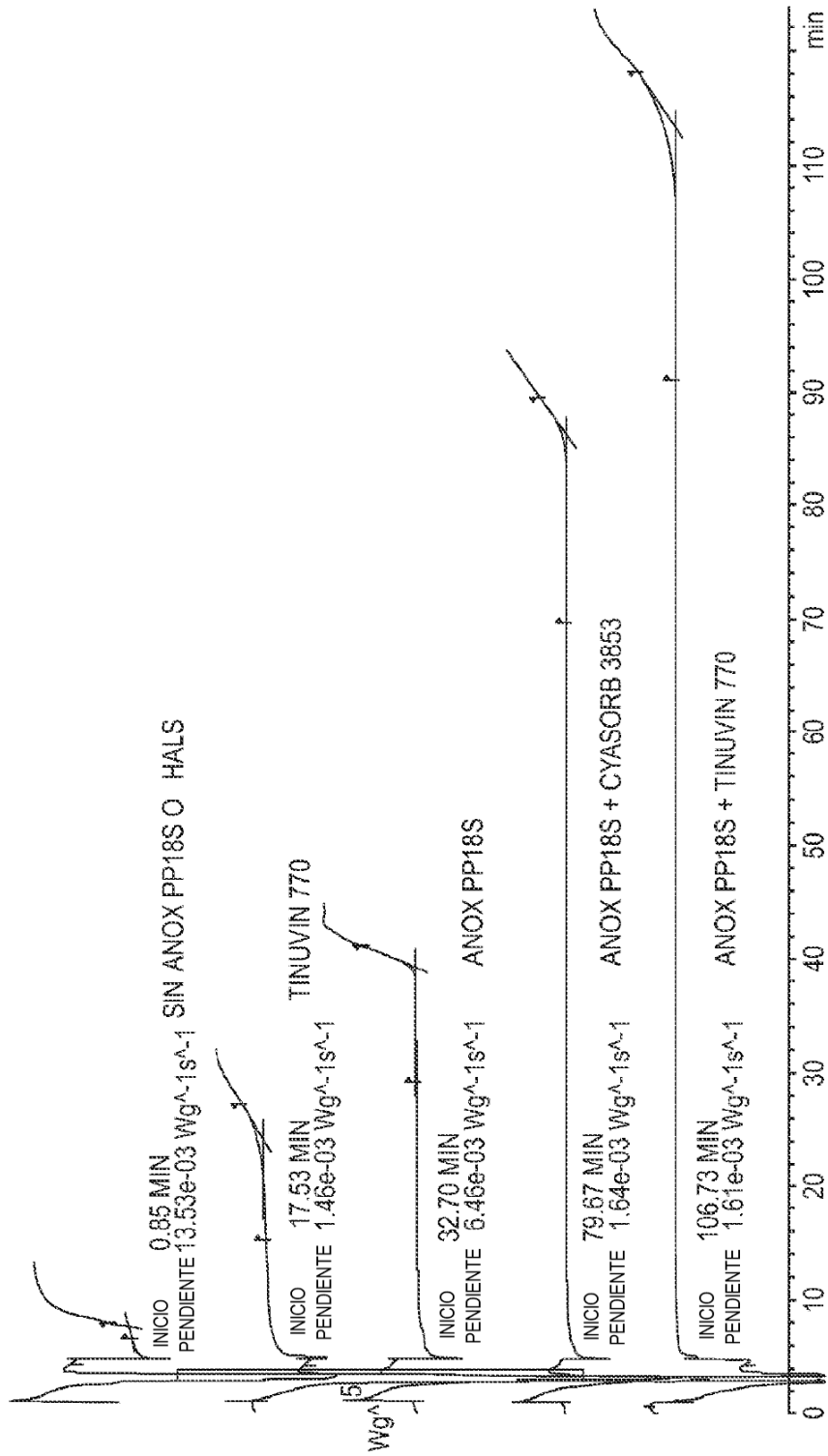


Fig. 1