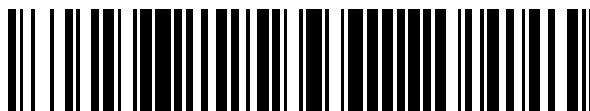


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 957**

51 Int. Cl.:

C08J 3/28	(2006.01)
C08L 23/06	(2006.01)
C08K 5/07	(2006.01)
F16L 9/12	(2006.01)
C08K 5/105	(2006.01)
C08K 5/3435	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2015 PCT/EP2015/058663**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162155**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2015 E 15718476 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3134669**

54 Título: **Tubo de poliolefina**

30 Prioridad:
23.04.2014 US 201461983062 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2020

73 Titular/es:
**UPONOR INNOVATION AB (100.0%)
P.O. Box 101
73061 Virsbo, SE**

72 Inventor/es:
**ERICSSON, JAN y
MENSSEN, TODD**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 757 957 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

Tubo de poliolefina

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un tubo polimérico, y más particularmente a un tubo polimérico donde el tubo comprende una poliolefina reticulada formada a partir de poliolefina extruida que comprende un fotoiniciador. La invención también se refiere a un tubo polimérico donde el tubo también comprende un coagente y/o un paquete estabilizador; esto a veces se denomina coagente y/o paquete estabilizador. Más particularmente, esta invención se refiere a la fabricación de tubos y tuberías de plástico usando la extrusión de doble tornillo corrotatorio combinada con la reticulación fotoinducida, de polímeros poliolefínicos tal como polietileno, para producir tubos y tuberías de polietileno reticulado (PEX). Los tubos están destinados a ser usados en aplicaciones de agua fría (por ejemplo, potable) o de agua caliente. Son particularmente adecuados para aplicación de agua fría debido a que superan todos los estándares actuales para la transmisión de agua potable.

Antecedentes

15 Los tubos extruidos hechos a partir de polímeros de poliolefina son bien conocidos para una variedad de aplicaciones industriales. Típicamente, se usan en la industria de la construcción para tubos de agua doméstica (por ejemplo, potable), tubos de radiadores, tubos de calefacción por suelo y para aplicaciones similares en la construcción de barcos, etc. Estos tubos también se pueden usar como tubos de calefacción urbana y como tubos de proceso en la industria alimentaria, etc. Otras aplicaciones incluyen el transporte de fluidos gaseosos y lodos.

20 La poliolefina usada en los tubos extruidos a menudo está reticulada, ya que esto proporciona un número de ventajas. Dichas ventajas incluyen, pero no se limitan a, estabilidad a largo plazo, incluida la resistencia a la oxidación, que ayuda a cumplir con los códigos y estándares actuales para aplicaciones de agua potable, flexibilidad en la instalación, incluido un "efecto memoria", etc. El polietileno reticulado (PEX) se usa comúnmente para tubos de plástico. Existen varias variedades de PEX que usan un número de agentes químicos de reticulación y tecnologías de procesamiento diferentes. Varios grados de PEX contienen además otros aditivos tales como antioxidantes y/o paquetes estabilizadores en diferentes concentraciones y combinaciones. Las tres variedades conocidas de PEX para aplicaciones de tubos son PEX-a, PEX-b, y PEX-c.

30 En el proceso de la variedad PEX-a ("Método Engel"), la reticulación se induce por peróxido bajo influencia de calor y de alta presión. La composición de la variedad PEX-a resultante se reticula a través de los enlaces carbono-carbono para formar la red polimérica reticulada. El proceso de reticulación de la variedad PEX-a ocurre en la etapa de masa fundida, en oposición a los procesos de reticulación primarios para las variedades PEX-b y PEX-c. La reacción primaria es la formación de radicales libres tras la descomposición del peróxido, que tiene que estar presente por definición para la variante PEX-a, y posteriormente, el radical libre extrae los hidrógenos de las cadenas del polímero de PE. Esta última proporciona nuevos radicales de carbono, que a continuación se combinan con las cadenas de PE vecinas para formar enlaces carbono-carbono estables, es decir, se reticula. La reticulación, que se considera homogénea y uniforme para la variante PEX-a, proporciona un grado de reticulación (típicamente referido como CCL) en el intervalo de 70-90 % para aplicaciones prácticas. El requisito para el CCL es que esté por encima del 70 % para la variante PEX-a según se define en la Norma Internacional de la ASTM para Tubos de Polietileno Reticulado (PEX), F 876-10 (aprobada el 1 de Febrero de 2010). Por lo tanto, el proceso de la variante PEX-a se puede usar para producir tubos de buena calidad.

40 En el proceso de la variante PEX-b, la reticulación se induce mediante humedad y calor durante tiempos prolongados predeterminados, llevada a cabo típicamente en una "atmósfera de sauna". Los métodos más comúnmente usados se denominan método Sioplas (dos etapas) y método Monosil (una etapa), respectivamente. En el método Sioplas, un silano, tal como por ejemplo un vinilsilano, se injerta en una resina HDPE (por sus siglas en inglés) antes de la extrusión del tubo. En el método Monosil, se mezcla un silano con la resina HDPE (por sus siglas en inglés) durante la extrusión del tubo. En ambos métodos, que son químicamente diferentes en las etapas previas a la reticulación, el principio fundamental para la reticulación real es prácticamente idéntico, es decir, la reticulación ocurre en un proceso de extrusión posterior secundario que se acelera por una combinación de calor y humedad. La última combinación es el "reactivo" activo, que participa en la hidrólisis primaria y en la reacción de condensación. En principio, el tubo extruido se expone a agua caliente y un baño de vapor. Una diferencia fundamental con la variante PEX-a, es que para la variante PEX-b, las reticulaciones resultantes no son entre enlaces carbono-carbono, sino que en su lugar se forman enlaces covalentes oxígeno-silicio ("puentes" de siloxano). En comparación con la variante PEX-a, la densidad de reticulación (CCL) es algo menor para la variante PEX-b (65-70 %), y la reticulación también es menos uniforme.

55 En el proceso de la variante PEX-c, la reticulación se denomina comúnmente como método "frío". En el proceso de la variante PEX-c, no se necesitan productos químicos para facilitar el proceso de reticulación, pero en su lugar se usa irradiación con haz de electrones (EB, por sus siglas en inglés) de alta energía para crear los radicales libres necesarios para que tenga lugar la extracción del hidrógeno y la reticulación posterior. Los haces de electrones de alta energía no son selectivos, es decir, los enlaces químicos se escinden de manera no controlada. Esto último tiene la consecuencia de crear reacciones secundarias, junto con la reacción objetivo, por ejemplo, la reticulación del HDPE

(por sus siglas en inglés). La densidad de reticulación para la variante PEX-c está típicamente en el intervalo de 70-75 %, y se debe tener precaución con el tiempo de irradiación ya que una exposición demasiado larga puede dar lugar a productos descoloridos y/o fragilidad. La variante PEX-c se ha usado exitosamente durante muchos años a pesar de las condiciones de producción variables en algún grado.

5 Otro posible proceso de reticulación es el curado con radiación ultravioleta (UV), es decir, reticulación fotoinducida, donde una formulación de tubo que comprende una combinación de un polímero poliolefínico, como por ejemplo polietileno, un fotoiniciador, un coagente, y un paquete estabilizador, se expone a radiación UV para formar un polímero reticulado. En el caso de que se use polietileno, el producto final es un tubo PEX. El curado por radiación UV
10 generalmente se considera que es una tecnología "verde" y respetuosa con el medio ambiente, ya que en el proceso no se usan disolventes y no tiene lugar emisión de productos químicos volátiles.

Un desafío importante que ocurre con todos los tubos extruidos usados para aplicaciones de agua potable es el problema potencial con la lixiviación de los diversos aditivos procedentes de la matriz de tubo de polímero. Los diversos aditivos que incluyen iniciadores, estabilizadores, coagentes, coadyuvantes de procesado, antioxidantes, etc. se pueden lixiviar desde la matriz polimérica con el tiempo y pueden estar disponibles para contaminar el contenido fluido
15 que fluye dentro del tubo. Este problema es un problema particular en casos tales como las aplicaciones de agua potable y en la industria existen estándares que cuantifican los niveles seguros permitidos de lixiviación de materiales procedentes del tubo durante un período de tiempo para tales aplicaciones. Se requiere que los diversos aditivos estén presentes en el tubo cuando se fabrica el mismo con el fin de facilitar el procesado del tubo al extrudir el polímero de materia prima y también para garantizar la integridad estructural y la resistencia al envejecimiento, etc. del tubo
20 acabado. Al mismo tiempo, la presencia misma de estos materiales presenta un desafío ya que estos materiales se pueden lixiviar desde la matriz polimérica durante un periodo de tiempo.

Como se describió anteriormente, el uso de tubos de plástico en aplicaciones de agua potable es un desafío. Una dificultad es el requisito de encontrar el estabilizador adecuado o la combinación de estabilizadores que brinde suficiente estabilidad a largo plazo. Una medida de esta estabilidad es la resistencia al cloro según la norma ASTM
25 F2023. Al mismo tiempo, los estabilizadores, antioxidantes, fotoiniciadores, coagentes, y otros aditivos, no deberían generar niveles demasiado altos de residuos remanentes en los productos de tubo acabados, lo que haría imposible cumplir con los estándares requeridos para tubos de agua potable (en Norteamérica esto es el estándar de la norma NSF 61). Sin embargo, se ha encontrado una combinación novedosa de un método de procesado específico, es decir, tecnología de doble tornillo corrotativo y reticulación fotoinducida que, si se combina con la novedosa aproximación
30 química presentada en la presente invención, produce tubos poliolefínicos reticulados que cumplen y superan los estándares actuales aplicados para tubos de plástico usados para aplicaciones de agua potable, tales como polietileno reticulado (PEX).

Típicamente se necesita un paquete estabilizador para asegurar que los tubos tengan una utilidad práctica. Sin embargo, los estabilizadores también tienen una tendencia a lixiviar desde los tubos de plástico durante un período
35 de tiempo. La estabilización de los polímeros termoplásticos se logra generalmente mediante mezcla por fusión con uno o más estabilizadores. De esta manera se forma un sistema de polímero/estabilizador de heterofase, que se puede describir mejor como una dispersión física de un estabilizador de bajo peso molecular en una matriz polimérica. La gran mayoría de los compuestos estabilizadores comerciales tienen una estructura química muy diferente a la del polímero termoplástico huésped no polar. Por esta razón, la compatibilidad de varios estabilizadores convencionales
40 con las poliolefinas es generalmente pobre, lo que conduce a la migración, es decir, a la lixiviación de los estabilizadores añadidos a través del límite de la poliolefina con los fluidos, líquidos, gases o materiales sólidos en las proximidades. Esta pérdida del estabilizador acorta sustancialmente la vida útil de la poliolefina. Más preocupante es el hecho de que la migración de los estabilizadores al agua potable (agua de consumo) también puede tener efectos impredecibles y potencialmente tóxicos en los consumidores. Anteriormente se ha desarrollado un paquete
45 estabilizador que es adecuado para su uso en tubos para agua potable, como se describe en el Documento de Patente de Número WO 2010/138816.

Un método para estudiar la migración del estabilizador consiste en sumergir el tubo en agua hirviendo con la medición posterior del nivel del tiempo de inducción de la oxidación (OIT, por sus siglas en inglés), que proporciona una
50 indicación de cuánto estabilizador activo queda en el tubo, y medir la facilidad con que el estabilizador es capaz de lixiviar desde la pared del tubo.

De manera similar, se requieren otros aditivos tales como agentes de reticulación para garantizar la integridad estructural de los tubos en los sentidos de tanto su capacidad inmediata para resistir la presión del fluido que se transporta dentro del mismo, como para asegurar su rendimiento general a largo plazo. El rendimiento a largo plazo
55 de los tubos de plástico se evalúa típicamente usando la prueba del Método de Extrapolación Estándar (SEM, por sus siglas en inglés) de la norma ISO 9080 (por ejemplo, en Europa) o el método de la norma ASTM D 2837 (por ejemplo, en Norteamérica). Estos métodos implican probar tubos que están presurizados a temperaturas elevadas y medir el tiempo de estallido a diferentes niveles de tensión. Se ha centrado un considerable esfuerzo de investigación en las llamadas roturas de la etapa III, que tienen lugar cuando el paquete estabilizador ha dejado de ser efectivo o cuando el grado de reticulación es insuficiente.

60

El Documento de Patente Europea de Número EP 0 490 854 B1 describe el uso de extrusoras de doble tornillo en combinación con irradiación UV para producir tubos de polietileno reticulado tales como los destinados a aplicaciones de agua caliente. Este documento describe fotoiniciadores específicos para lograr una reticulación que permita el procesamiento rápido de materiales poliméricos. Se describe una serie de derivados de la benzofenona que se dice que son compatibles con el polietileno. Sin embargo, este documento no aborda la cuestión de la lixiviación de dichos materiales desde la matriz polimérica.

Los materiales poliméricos del Documento de Patente Europea de Número EP 0 490 854 B1 se pueden preparar usando una extrusora de doble tornillo. Sin embargo, la patente está más relacionada con la naturaleza de los fotoiniciadores y en realidad no describe las características de la extrusora más allá de su capacidad para mezclar y extruir el material. Las velocidades de línea alcanzables con el proceso reivindicado en esa patente también son bastante bajas y estaban en el intervalo de 1 m/min o menos. Esto no es ideal para un proceso comercial.

Es evidente que los tubos extruidos conocidos y los métodos para hacer tales tubos están sujetos a un número de limitaciones. Por lo tanto, existe una necesidad de nuevos métodos de producción y/o de nuevas combinaciones de componentes químicos para mejorar los métodos de producción y/o las propiedades de los tubos de poliolefina.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar materiales para formar tubos que se pueden usar en aplicaciones domésticas de agua fría y/o caliente. También es un objetivo proporcionar materiales para producir tubos para aplicaciones industriales. Es un objetivo producir tubos que sean resistentes a la lixiviación a lo largo del tiempo de uno o más de los componentes aditivos. Un objetivo adicional es producir tubos para aplicaciones domésticas que cumplan o superen los estándares actuales para una o más de resistencia al estallido, resistencia a la presión, degradación, lixiviación de aditivos a lo largo del tiempo, decoloración, y resistencia al cloro. La presente invención satisface algunos o la totalidad de estos objetivos.

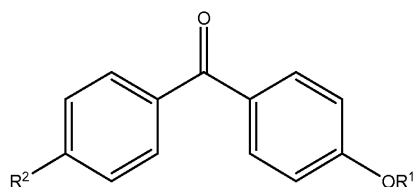
Breve resumen de la descripción

La presente invención se refiere a un proceso para producir tubos de plástico extruido que se benefician de un nivel muy reducido de lixiviación de residuos químicos en relación con los productos existentes actualmente disponibles en el mercado. La presente invención también proporciona un tubo que es estable a la lixiviación en un grado mucho mayor que el caso de los tubos actualmente disponibles. La presente invención también proporciona tubos que se benefician de un nivel muy aumentado de resistencia a la degradación oxidativa. Los tubos muestran un excelente nivel de resistencia al cloro y superan los requisitos actuales para aplicaciones de agua potable. El proceso de la invención usa un novedoso proceso de extrusión de doble tornillo corrotativo que, como se describe a continuación, da como resultado un producto con niveles sustancialmente más bajos de lixiviación de residuos químicos en relación con los tubos extruidos existentes usados para aplicaciones de agua potable. El novedoso proceso también proporciona un rendimiento superior a largo plazo debido a la excelente mezcla de los materiales en el proceso de extrusión de los tubos, lo que lleva a una homogeneidad maximizada de la matriz de los tubos, que es crítico para la resistencia a la oxidación.

Preferentemente, la presente invención usa combinaciones de fotoiniciador(es) y coagente(s), que se pueden combinar en el proceso para proporcionar el nivel necesario de reticulación del polímero poliolefínico (p. ej., polietileno), para producir, por ejemplo, tubos PEX. Esto se logra al mismo tiempo que se aseguran niveles muy bajos de lixiviación de los componentes del tubo extendido. La presente invención permite que se usen niveles bajos de los diversos componentes mientras se conservan excelentes propiedades en el tubo acabado.

Para los requisitos de la norma NSF 61 existe la necesidad de elegir cuidadosamente el iniciador. Para tales tubos de la invención, puede ser de menor importancia la resistencia a la degradación oxidativa a largo plazo.

Así, un aspecto de la invención proporciona un tubo polimérico formado a partir de un polímero estructural de poliolefina y un fotoiniciador en una cantidad del 0,02 al 3 % en peso, en donde el fotoiniciador es un compuesto de fórmula I:



(I).

R¹ se selecciona de alquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(alquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(alquinilo C₂ - C_{24-m}), haloalquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(haloalquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(haloalquinilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴. R² se selecciona de -H y -O-R³. R³ se selecciona de alquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(alquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(alquinilo C₂ - C_{24-m}), haloalquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(haloalquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(haloalquinilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁵. R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de -H y -O-R⁶. R⁶ se selecciona de -H, alquilo -C₁ - C₁₈, -(CH₂)_s(alquenilo C₂ - C_{18-s}), o -(CH₂)_s(alquinilo C₂ - C_{18-s}). m es 2 - 22; n es 1 - 12; p es 2, 3, 4, 5 o 6; q es 2 - 10; y r es 0, 1 o 2; s es 2 - 16. Cuando R² es -H, R¹ comprende al menos 7 átomos de carbono.

En una realización, el fotoiniciador está presente en una cantidad del 0,2 al 3 % en peso.

Sin embargo, en otras aplicaciones, la estabilidad a largo plazo a la resistencia oxidativa puede ser beneficiosa, por ejemplo, al proporcionar tubos con las deseadas propiedades mecánicas a largo plazo. Tales tubos de la invención demuestran una estabilidad mejorada a largo plazo cuando se miden, por ejemplo, en la Prueba de Funcionalidad del Estabilizador de la norma ASTM F 876. Para tales tubos, la lixiviación puede ser un problema menor. Además de un polímero estructural de poliolefina y un fotoiniciador, el tubo puede incluir un coagente y un antioxidante. El tubo también puede incluir un estabilizador de luz de amina impedida (HALS, por sus siglas en inglés).

Los tubos de la invención pueden satisfacer los requisitos de la norma NSF 61 para niveles bajos de lixiviación o el requisito de resistencia de estabilidad al cloro a largo plazo según la norma ASTM F2023. Además, los tubos de la invención pueden satisfacer tanto los requisitos de la norma NSF 61 para niveles bajos de lixiviación como el requisito de resistencia de estabilidad al cloro a largo plazo según la norma ASTM F2023.

Se ha encontrado que el uso deliberado de una extrusora doble con tornillos dobles corrotativos (en lugar de cualquier otro tipo de extrusora) proporciona las condiciones necesarias para extrudir tubos de plástico que son más resistentes a la lixiviación de los aditivos. Además, los tubos de la invención demuestran una estabilidad a largo plazo mejorada cuando se mide, por ejemplo, en la Prueba de Funcionalidad del Estabilizador de la norma ASTM F 876. Además, el proceso de la invención permite la producción de tubos PEX a una velocidad de línea excepcionalmente alta en relación con los procesos conocidos, en condiciones de producción muy eficientes. Como se discute a continuación, el proceso de la presente invención puede operar a velocidades de línea de al menos 20 m/min, por ejemplo, en el intervalo de 30-60 m/min, mientras sigue produciendo tubos extruidos robustos y estables, por ejemplo, para un tubo de 1,27 cm (1/2") como se define en la norma ASTM F876 para tubos de PEX en Norteamérica.

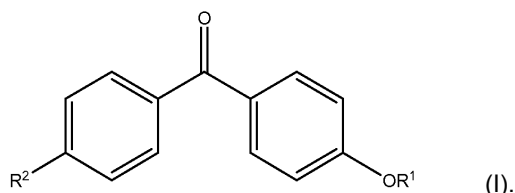
Otro aspecto de la invención proporciona un método para producir un tubo de poliolefina reticulada que comprende:

extrusión de una mezcla desde una extrusora de doble tornillo corrotatorio para formar un tubo extruido; y

reticular un polímero estructural de poliolefina irradiando el tubo extruido con radiación UV,

en donde la mezcla de extrusión comprende el polímero estructural de poliolefina y un fotoiniciador en una cantidad del 0,02 al 3 % en peso;

en donde el fotoiniciador es un compuesto de fórmula I:



R¹ se selecciona de alquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(alqueno C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(alquino C₂ - C_{24-m}), haloalquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(haloalqueno C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(haloalquino C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴. R² se selecciona de -H y -O-R³. R³ se selecciona de alquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(alqueno C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(alquino C₂ - C_{24-m}), haloalquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(haloalqueno C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(haloalquino C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁵. R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de -H y -O-R⁶. R⁶ se selecciona de -H, alquilo -C₁ - C₁₈, -(CH₂)_s(alqueno C₂ - C_{18-s}), o -(CH₂)_s(alquino C₂ - C_{18-s}). m es 2 - 22; n es 1 - 12; p es 2, 3, 4, 5 o 6; q es 2 - 10; y r es 0, 1 o 2; s es 2 - 16. Cuando R² es -H, R¹ comprende al menos 7 átomos de carbono.

Los tubos de la invención se pueden usar para transportar fluidos, por ejemplo, agua potable o agua caliente. Por consiguiente, otro aspecto de la invención proporciona el uso de un tubo de la invención para el transporte de agua, o el uso de un tubo de la invención en un sistema de transporte de agua. Una realización proporciona el uso de un tubo de la invención en un sistema de transporte de agua potable. Otra realización proporciona el uso de un tubo de la invención en un sistema de transporte de agua caliente.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones de la invención se describen adicionalmente a continuación con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra un proceso para hacer los tubos de la invención.

La Figura 2 es un diagrama lineal que ilustra el aparato que se puede usar para realizar el proceso de las etapas 2 a 6 de la Figura 1.

La Figura 3 es un diagrama lineal que ilustra el aparato que se puede usar para realizar el proceso de las etapas 7 a 9 de la Figura 1.

Descripción detallada

5 A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones de esta especificación, las palabras "comprende" y "contiene" y las variaciones de las mismas significan "que incluye, pero no se limita a", y no están destinadas a (no) excluir otros restos, aditivos, componentes, integrantes o etapas. A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones de esta especificación, el singular abarca el plural a menos que el contexto requiera lo contrario. En particular, cuando se usa el artículo indefinido, la especificación se debe entender como que contempla la pluralidad y además la singularidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

10 Se debe entender que las funciones, integrantes, características, compuestos, restos químicos o grupos descritos junto con un aspecto, realización o ejemplo particular de la invención son aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en la presente invención, a menos que sea incompatible con ellos. Todas las características descritas en esta especificación (incluidas las reivindicaciones, resúmenes y dibujos adjuntos), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así descrito, se pueden combinar en cualquier combinación, excepto combinaciones donde al menos algunas de tales características y/o etapas sean mutuamente excluyentes. La invención no está restringida a los detalles de cualquiera de las realizaciones anteriores. La invención se extiende a cualquier novedad, o cualquier combinación novedosa, de las características descritas en esta especificación (que incluyen cualquiera de reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos), o a cualquier novedad, o cualquier combinación novedosa, de las etapas de cualquier método o proceso así descrito.

15 Se dirige la atención del lector a todos los artículos y documentos que se presentan de manera concurrente o con anterioridad a esta especificación en relación con esta solicitud y que están abiertos a inspección pública con esta especificación, y los contenidos de todos esos artículos y documentos se incorporan en la presente invención como referencia.

20 Para evitar dudas, por la presente se declara que la información descrita anteriormente en esta especificación bajo el título "Antecedentes" es relevante para la invención y se debe leer como parte de la descripción de la invención.

25 Los tubos poliméricos de esta invención se pueden usar para una variedad de aplicaciones, por ejemplo, transporte de agua potable fría y/o caliente, calefacción por suelo radiante, o aguas residuales, así como para uso en rociadores contra incendios, tubos de proceso en industrias tales como la industria alimentaria, y para transporte de fluidos diferentes al agua tales como gases y lodos, entre otros usos. En algunas realizaciones, estos tubos poliméricos incluyen un tubo base con una o más capas dispuestas sobre el tubo base. En el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 2010/0084037, titulado "Methods and Compositions for Coating Pipe", que se incorpora como referencia en su totalidad, se incluyen ejemplos de varias capas que se pueden disponer en un tubo base polimérico. En otras realizaciones, el tubo polimérico incluye el tubo base sin capas dispuestas sobre el tubo base, es decir, el tubo consistirá en una capa única (es decir, una capa).

Normas y certificaciones de tubos

35 Las normas y procedimientos de prueba estándar para los tubos referenciados en la presente descripción incluyen las siguientes:

Norma Internacional ASTM para Tubos de Polietileno Reticulado (PEX), F 876-10 (aprobada el 1 de Febrero de 2010) ("ASTM F876");

Método de Prueba de la Norma Internacional ASTM para Evaluar la Resistencia Oxidativa de Tubos y Sistemas de Polietileno Reticulado (PEX) al Agua Clorada Caliente, F2023-10 (aprobado el 1 de Agosto de 2010) ("ASTM F2023");

40 Método de Prueba de la Norma Internacional ASTM para Obtener la Base de Diseño Hidrostático para Materiales de Tubo Termoplástico o la Base de Diseño de la Presión para Productos de Tubo Termoplástico D2837-11 (aprobado el 1 de Abril de 2011) ("ASTM D2837");

Método de Prueba de la Norma ASTM para el Tiempo de Inducción Oxidativa de Poliolefinas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido D 3859-98 (aprobado el 10 de Julio de 1998) ("ASTM D3895");

45 Norma Internacional de la NSF / Norma Nacional Americana para Aditivos de Agua Potable 61-2011 (10 de Junio de 2011) ("NSF 61"); y

Norma EN ISO 15875.

Los contenidos de todas estas normas se incorporan en la presente invención como referencia.

50 Las pruebas a las que se hace referencia en la presente invención son normas conocidas en la industria y están disponibles para la persona experta. Por lo tanto, sólo se hace referencia a las mismas brevemente en aras de la brevedad. Sin embargo, el contenido de estas normas forma parte integral de la invención en la medida que los tubos según la invención cumplen o superan los requisitos de las normas. Por lo tanto, el contenido de estas normas se incorpora explícitamente a la presente descripción como referencia.

ES 2 757 957 T3

- En la actualidad, los tubos PEX en Norteamérica deben cumplir con los requisitos de clasificación de temperatura y presión de 1.103 kPa (160 psi) a 23°C (73,4°F), de 689 kPa (100 psi) a 82,2°C (180°F), y de 552 kPa (80 psi) a 93,3°C (200°F). Las clasificaciones mínimas de estallido son 3.275 kPa (475 psi) a 23°C (73,4°F) (1,59 cm [5/8 de pulgada] o más). Características y requisitos de rendimiento adicionales para tubos y tuberías PEX se dan en la norma ASTM F867.
- Norma ASTM F876 (Norteamérica) y norma EN ISO 15875 (Europa): Antes del lanzamiento del producto, cualquier tubo tiene que pasar todas las pruebas requeridas según estas dos normas, respectivamente. A continuación, se mencionan específicamente los requisitos más difíciles y que requieren más tiempo.
- Clasificaciones de Temperatura/Presión: Según la norma NSF/PPI, solo se aprueban (para Norteamérica) los tubos si pasan las 2.000 h de la prueba sin daños. Esta prueba se realiza a temperaturas y presiones altas. En general, un tubo no debe fallar si pasa esta condición, pero el tubo aún necesita pasar 16.000 h para su finalización.
- La resistencia al cloro se mide mediante la norma ASTM F2023 y requiere aproximadamente 12-15 meses de prueba para su finalización.
- Se puede proporcionar una medida cualitativa del nivel de estabilización mediante la prueba del tiempo de inducción oxidativa (OIT, por sus siglas en inglés), como la realizada según la norma ASTM D3895.
- Los aditivos específicos son típicamente necesarios para cualquier aplicación donde se usan polímeros para crear productos de consumo. Por ejemplo, los tubos para aplicaciones de agua potable típicamente comprenden estabilizadores, antioxidantes, agentes de reticulación, coadyuvantes de procesado, etc. como parte de la composición final del tubo, independientemente del método de fabricación. Estos aditivos son típicamente necesarios para proporcionar tubos con propiedades físicas deseables, p. ej., tubos que cumplen con los requisitos de la norma ASTM F876 y/o de la norma EN ISO 15875. Sin embargo, estos aditivos químicos típicamente están sujetos a lixiviación desde el tubo químico acabado. Sin embargo, no es deseable la lixiviación de productos químicos desde el tubo. Además, para ciertas aplicaciones hay límites establecidos en los niveles de productos químicos lixiviados. Por ejemplo, la norma NSF 61 establece límites en la lixiviación química para tubos para agua potable.
- La norma NSF 61 se refiere al requisito de higiene y aborda la necesidad de minimizar la lixiviación química procedente de los tubos acabados. Los tubos para agua potable en Norteamérica deben pasar la prueba de la norma NSF 61. El propósito de esta prueba es asegurar al cliente que la calidad del agua dentro del tubo no se ve comprometida por los químicos que se lixivian en ella. Hay tres formas de realizar esta prueba: 1) prueba de un único punto, 2) prueba de múltiples puntos de 21 días y 3) prueba de múltiples puntos de 107 días. Las tres pruebas implican cambiar el agua dentro del tubo cada 24 horas durante un período prolongado de tiempo. Para la prueba de un único punto, sólo se analiza el extracto de agua del día 17. Para las pruebas de múltiples puntos, se analizan los extractos de agua de varios días y los datos resultantes luego se usan para crear una curva de disminución.
- Los extractos de agua se analizan mediante un Cromatógrafo de Gases equipado con un Detector Selectivo de Masas (GC/MS, por sus siglas en inglés). Si se considera necesario, también se usan otras técnicas analíticas. Veinticuatro horas antes de recoger una muestra para su análisis, algunas de las muestras se calientan a 82°C durante 30 minutos. Los extractos calentados luego se analizan mediante GC/MS (por sus siglas en inglés) para compuestos semi-volátiles usando el método EPA624. El resto de las muestras se acondicionan a temperatura ambiente y luego se analizan mediante GC/MS (por sus siglas en inglés) para compuestos volátiles usando el método EPA524.
- Para pasar las pruebas de múltiples puntos, la concentración de todos los productos químicos extraídos en el agua debe disminuir por debajo del Límite de Exposición de Corta Exposición (STEL, por sus siglas en inglés) en el Día 17 y por debajo de la Concentración Total Permisible (TAC, por sus siglas en inglés) en el Día 107. Para la prueba de un único punto, se deben cumplir ambos límites STEL y TAC en el Día 17.
- Los límites de tolerancia de la norma NSF 61 estaban típicamente en el intervalo de ppm hasta los últimos años cuando los requisitos se han vuelto más estrictos, por ejemplo, con los límites establecidos en el intervalo de ppb para un número de compuestos en los estándares actuales de la NSF.
- El grado de reticulación se puede cuantificar según la siguiente cita procedente de la norma ASTM F876:
- "6.8. Grado de reticulación - Cuando se prueba según 7.9, el grado de reticulación para material de tubo PEX debe estar dentro del intervalo del 65 al 89 % ambos inclusive.
- Dependiendo del proceso usado, se alcanzarán los siguientes valores de porcentajes mínimos de reticulación: 70 % mediante peróxidos (PEX-a), 65 % mediante compuestos Azo, 65 % mediante haz de electrones (PEX-c), o 65 % mediante compuestos de silano (PEX-b)".
- Idealmente, los tubos deben tener un alto nivel de reticulación, es decir, al menos el 50 % (preferiblemente al menos el 65 %) según la norma. Sin embargo, en algunas aplicaciones puede ser aceptable un menor grado de reticulación.

La presente invención es capaz de producir tubos extruidos que satisfacen de manera consistente un nivel objetivo definido de reticulación (CCL) de, por ejemplo, el 73 %, y lo más importante se ha encontrado que se puede mantener la reticulación a ese nivel de aproximadamente el $73 \pm 0,5\%$ para una formulación dada. En los procesos de extrusión convencionales de la técnica anterior, esta variación es al menos el 3 % y hasta el 5 %, pero muchas veces puede ser mayor.

La presente invención proporciona un proceso para producir tubos que pueden tener una alta CCL, es decir, una CCL de al menos el 65 % (p. ej., de al menos el 70 %) de una manera consistente y homogénea, para satisfacer o superar el estándar de la norma ASTM F876. Los tubos de la invención pueden satisfacer el estándar de la norma NSF 61 para residuos. Los tubos de la invención pueden tener una alta CCL y también satisfacer el estándar de la norma NSF 61 para residuos.

Definiciones

Se proporcionan las siguientes explicaciones de los términos y métodos para describir mejor la presente descripción y para guiar a los expertos en la técnica en la práctica de la presente descripción.

Los términos "alquilo", "alquilo -C₁ - C₁₀" y "alquilo -C_x - C_y" (donde x es al menos 1 y menor que 10, e y es un número mayor que 10) como se usa en la presente invención incluyen referencia a un resto alquilo de cadena lineal o ramificada con, p. ej., 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono. El término incluye referencias a, por ejemplo, metilo, etilo, propilo (n-propilo o isopropilo), butilo (n-butilo, sec-butilo o terc-butilo), pentilo, hexilo y similares. En particular, el alquilo puede ser un "alquilo -C₁ - C₆", es decir, un alquilo con 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono; o un "alquilo -C₁ - C₄", es decir, un alquilo con 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono. El término "alquilo inferior" incluye referencias a grupos alquilo con 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono.

Los términos "alqueno", "alqueno -C₂ - C₁₀" y "alqueno -C_x - C_y" (donde x es al menos 2 y menor que 10, e y es un número mayor que 10) como se usa en la presente invención incluyen referencia a un resto alquilo de cadena lineal o ramificada con, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono y con, además, al menos un enlace doble, bien de estereoquímica E o Z cuando corresponda. Este término incluye referencias a, por ejemplo, etenilo, 2-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo y 3-hexenilo y similares. En particular, el alqueno puede ser un "alqueno -C₂ - C₆", es decir, un alqueno con 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono; o un "alqueno -C₂ - C₄", es decir, un alqueno con 2, 3 o 4 átomos de carbono. El término "alqueno inferior" incluye referencias a grupos alqueno con 2, 3 o 4 átomos de carbono.

El término "cicloalquilo", como se usa en la presente invención, incluye referencias a un resto alicíclico con 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono en un solo anillo. El cicloalquilo puede estar funcionalizado con un grupo tal como un epóxido para producir un epóxido de cicloalquilo. Un grupo de este tipo comprenderá dos anillos fusionados. El cicloalquilo puede estar funcionalizado con un grupo tal como un isocianato para producir un isocianato de cicloalquilo. Alternativamente, el grupo puede ser un sistema de anillos puenteados o policíclicos, más de uno de los cuales puede estar funcionalizado con epóxido. Por ejemplo, un sistema de anillos puenteados o policíclicos puede comprender dos anillos, ambos funcionalizados con epóxido. Más a menudo los grupos cicloalquilo son monocíclicos. El término cicloalquilo incluye referencias a grupos tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, norbornilo, biciclo[2.2.2]octilo y similares.

Los términos "alcoxi" y "alcoxi -C₁ - C₆" como se usan en la presente invención incluyen referencia a -O-alquilo, en donde el alquilo es cadena lineal o ramificada y comprende 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. En una clase de realizaciones, el alcoxi tiene 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono. Este término incluye referencias a, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, terc-butoxi, pentoxi, hexoxi y similares. El término "alcoxi inferior" incluye referencias a grupos alcoxi con 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono.

Los términos "halo" o "halógeno" como se usan en la presente invención incluyen referencias a F, Cl, Br o I. En una clase particular de realizaciones, halógeno es F o Cl, de los cuales el F es el más común.

Cuando un compuesto, resto, proceso o producto se describe como "opcionalmente" con una característica, la descripción incluye dicho compuesto, resto, proceso o producto con esa característica y también dicho compuesto, resto, proceso o producto sin esa característica. Por lo tanto, cuando un resto se describe como "opcionalmente sustituido", la descripción comprende el resto no sustituido y el resto sustituido.

Cuando dos o más restos se describen como que se seleccionan "independientemente" o que se seleccionan "cada uno independientemente" de una lista de átomos o de grupos, esto significa que los restos pueden ser iguales o diferentes. La identidad de cada resto es, por lo tanto, independiente de las identidades del uno o de los otros restos.

El término "CCL" se refiere a la densidad de reticulación, típicamente expresada como un porcentaje. A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones de esta especificación, las frases "grado de reticulación", "nivel de reticulación" y "densidad de reticulación" o similares significan CCL.

El término "STEL" (por sus siglas en inglés) se refiere al límite de exposición de corta exposición. Típicamente, representa la concentración máxima de un contaminante (p. ej., un compuesto) permitida por un estándar. Por ejemplo,

el estándar de la norma NSF 61 especifica valores STEL (por sus siglas en inglés) que representan la concentración máxima de un contaminante permitida en agua potable para una exposición aguda calculada según el estándar.

5 El término "TAC" (por sus siglas en inglés) se refiere a la concentración total permisible. Esta es típicamente la concentración máxima de un contaminante (p. ej., un compuesto) que un único producto puede contribuir a un fluido. Por ejemplo, el estándar de la norma NSF 61 especifica valores de TAC (por sus siglas en inglés) que representan la concentración máxima de un contaminante en agua potable que un único producto puede contribuir según el estándar.

Tubos

10 A menos que se indique lo contrario en esta especificación, cualquier referencia a un componente específico (por ejemplo, polímero estructural de poliolefina, fotoiniciador, especie de extrusión reactiva, coagente, estabilizador de luz de amina impedida, antioxidante, o cualquier aditivo opcional) en una cantidad de % en peso es una referencia al componente como un % de su peso con respecto al peso total de la capa de tubo en la que está presente.

15 Los tubos poliméricos de la invención comprenden un polímero estructural de poliolefina. Aunque el polímero estructural puede ser polietileno (PE), los expertos en la técnica entienden que se pueden usar otros polímeros estructurales en lugar de polietileno. Por ejemplo, el polímero estructural puede ser una poliolefina tal como PE (p. ej., PE de temperatura elevada, o PE-RT (por sus siglas en inglés)), polipropileno (PP), polibutilenos (PB); cualquiera de sus copolímeros; copolímeros de poliolefinas tales como poli(etileno-co-anhídrido maleico); entre otros polímeros. Por ejemplo, el polímero estructural puede ser polietileno, polipropileno, polibutileno, y polímeros olefínicos superiores; copolímeros de etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno y con sus isómeros y con otros monómeros insaturados. También se incluyen copolímeros de bloque y mezclas de polímeros de monómeros polimerizados de cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente. El tubo polimérico puede tener al menos el 85 % en peso de polímero estructural de poliolefina, al menos el 90 % en peso de polímero estructural de poliolefina, o al menos el 95 % en peso de polímero estructural de poliolefina.

25 Polímeros estructurales de poliolefina preferidos para usar en la presente invención incluyen polietileno, polipropileno, y mezclas de los mismos.

30 El polietileno (PE) se clasifica en varias categorías diferentes basadas principalmente en su densidad y ramificación. El rendimiento del producto final y las propiedades mecánicas dependen significativamente de variables tales como la extensión y el tipo de ramificación, la cristalinidad, la densidad, y el peso molecular y su distribución. Como se menciona, los tubos PEX se fabrican con diferencia y con mayor frecuencia de polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), sin embargo, esta invención es aplicable cuando se usa cualquier tipo de poliolefina o de polietileno para la producción de tubos de plástico de capa única o de múltiples capas, tales como, pero no limitados a, polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de media densidad (MDPE, por sus siglas en inglés), PE 100, PE 80, grados de PE-RT, y polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE, por sus siglas en inglés) o combinaciones de los mismos. Ejemplos de PE comercialmente disponibles que se pueden usar en los tubos de la presente invención incluyen Basell Q 456, Basell Q 456B, Basell New Resin, Basell Q 471, (los tres están disponibles de Equistar Chemicals, LP Lyondell Basell Company, Clinton Iowa, Estados Unidos), Borealis HE 1878, Borealis HE 1878 E, Borealis HE 2550 (los tres están disponibles de Borealis AG).

40 Los tubos poliméricos de la invención pueden comprender polietileno reticulado (PEX) como el polímero estructural de poliolefina, en cuyo caso el tubo puede ser un tubo PEX. El polímero estructural en dicho tubo puede comprender o consistir en cualquiera de las variedades de polietileno mencionadas en la presente invención que se haya reticulado, preferiblemente por la acción de radiación UV.

45 Los tubos de la invención pueden ser tubos, por ejemplo, tubos PEX, que cumplen con los requisitos de clasificaciones de temperatura y presión de 1.103 kPa (160 psi) a 23°C (73,4°F), de 689 kPa (100 psi) a 82,2°C (180°F), y de 552 kPa (80 psi) a 93,3°C (200°F). Las clasificaciones mínimas de estallido son de 3.275 kPa (475 psi) a 23°C (73,4°F) (1,59 cm [5/8 de pulgada] o más). Los tubos PEX de la invención también pueden cumplir con las características y los requisitos de rendimiento adicionales establecidos en la norma ASTM F 876 aprobada el 1 de Febrero de 2010, que se incorpora como referencia en su totalidad.

50 Los tubos poliméricos de la invención pueden comprender un fotoiniciador, por ejemplo, uno o más fotoiniciadores; p. ej., al menos 1, al menos 2, al menos 3, al menos 4 o al menos 5 fotoiniciadores como se definen en la presente invención. El fotoiniciador puede estar presente en una cantidad del 0,02 al 3 % en peso, por ejemplo, del 0,2 al 3 % en peso, p. ej., el fotoiniciador puede estar presente en una cantidad del 0,2 al 2,5 % en peso o del 0,2 al 2 % en peso. Por ejemplo, el fotoiniciador puede estar presente en una cantidad del 0,3 al 1,5 % en peso, del 0,4 a 1,2 % en peso, o del 0,4 al 1 % en peso; p. ej., de aproximadamente el 0,5 % en peso, de aproximadamente el 0,75 % en peso o de aproximadamente el 1 % en peso.

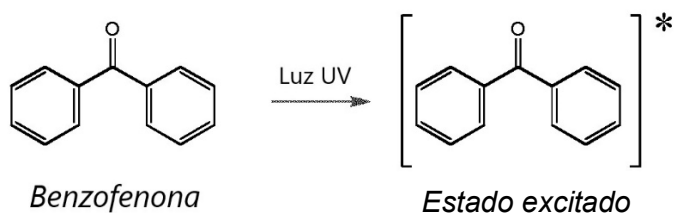
55 El fotoiniciador tiene un papel importante en la reticulación del polímero estructural de poliolefina. El fotoiniciador se puede seleccionar de la clase de "Fotoiniciadores de radicales libres de Tipo II". Fotoiniciadores ejemplares de Tipo II

incluyen benzofenona y sus derivados, tioxantona y sus derivados, antraquinona y sus derivados, canforquinona, bencilo, y dibenzosuberona.

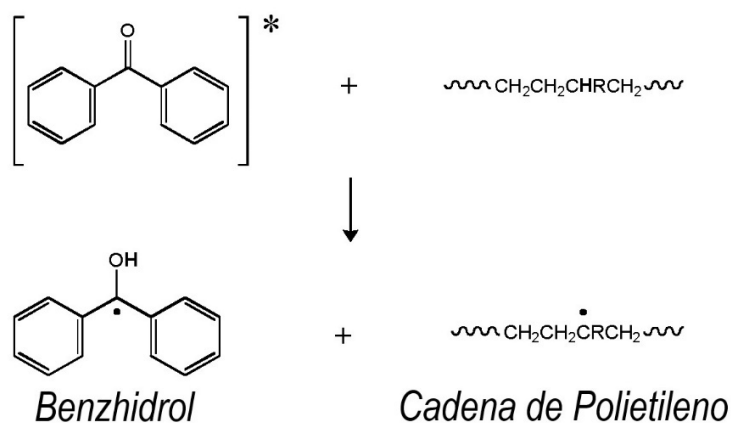
5 Los fotoiniciadores de Tipo II experimentan una reacción bimolecular donde el estado excitado del fotoiniciador normalmente interactúa con una segunda molécula (coiniador) para generar radicales libres. El estado excitado también puede extraer hidrógenos de la matriz polimérica circundante, p. ej., de una cadena principal de polímero de polietileno, para inducir y completar la reticulación necesaria, como se pone de manifiesto en la presente invención.

10 El fotoiniciador puede ser benzofenona o un derivado de benzofenona. Por ejemplo, el fotoiniciador se puede seleccionar de uno o más de benzofenona, benzofenona sustituida en la posición -4 y benzofenona sustituida en la posición -4 y posición -4'. Cuando se usa dicho fotoiniciador, el proceso de reticulación implica un mecanismo de radicales para facilitar la reticulación. Este proceso se ilustra a continuación para el iniciador de benzofenona y el PE, y comprende las etapas de iniciación, extracción del hidrógeno, y reticulación.

Iniciación:

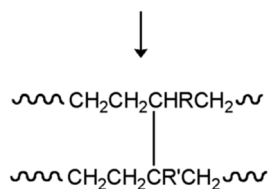


Extracción del hidrógeno de la cadena de polietileno:

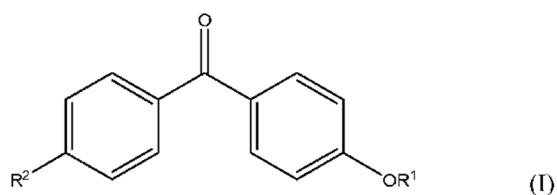


15

Reticulación para formar una red de polímero reticulado (en este ejemplo PEX):



El fotoiniciador puede ser una benzofenona sustituida en la posición -4, o en la posición -4 y posición -4' de la siguiente fórmula:



20

R¹ se selecciona de alquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(alqueno C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(alquino C₂ - C_{24-m}), haloalquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(haloalqueno C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(haloalquino C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴.

En una realización, R^1 se selecciona de alquilo - $C_4 - C_{24}$, $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{24-m}$), $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{24-m}$). R^1 se puede seleccionar de alquilo - $C_5 - C_{22}$, $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{22-m}$), o $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{22-m}$). R^1 se puede seleccionar de alquilo - $C_6 - C_{20}$, $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{20-m}$), o $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{20-m}$).

5 El alquilo, alquenilo o alquinilo puede ser alquilo, alquenilo o alquinilo de cadena lineal. El alquilo, alquenilo o alquinilo puede ser un alquilo, alquenilo o alquinilo de cadena ramificada. El alquilo, alquenilo o alquinilo puede ser o comprender un alquilo, alquenilo o alquinilo cíclico. El alquenilo puede comprender 1 o 2 enlaces dobles, p. ej., el alquenilo puede comprender 1 enlace doble. El alquinilo puede comprender 1 o 2 enlaces triples, p. ej., el alquinilo puede comprender 1 enlace triple.

10 R^1 puede ser alquilo - $C_4 - C_{24}$, por ejemplo, alquilo - $C_5 - C_{22}$, p. ej., alquilo - $C_6 - C_{20}$ o alquilo - $C_8 - C_{18}$. R^1 puede ser alquilo - C_4 , alquilo - C_5 , alquilo - C_6 , alquilo - C_7 , alquilo - C_8 , alquilo - C_9 , alquilo - C_{10} , alquilo - C_{11} , alquilo - C_{12} , alquilo - C_{13} , alquilo - C_{14} , alquilo - C_{15} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{17} , alquilo - C_{18} , alquilo - C_{19} , alquilo - C_{20} , alquilo - C_{21} , alquilo - C_{22} , alquilo - C_{23} , o alquilo - C_{24} ; por ejemplo R^1 puede ser alquilo - C_8 , alquilo - C_9 , alquilo - C_{10} , alquilo - C_{11} , alquilo - C_{12} , alquilo - C_{13} , alquilo - C_{14} , alquilo - C_{15} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{17} , alquilo - C_{18} .

15 R^1 puede ser $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{24-m}$). Por ejemplo, R^1 puede ser $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{22-m}$), $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{20-m}$), o $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{18-m}$). R^1 puede ser $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{24-m}$). Por ejemplo, R^1 puede ser $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{22-m}$), $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{20-m}$), o $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{18-m}$).

20 R^1 puede ser haloalquilo - $C_4 - C_{24}$, $-(CH_2)_m$ (haloalquenilo $C_2 - C_{24-m}$), $-(CH_2)_m$ (haloalquinilo $C_2 - C_{24-m}$). R^1 se puede seleccionar de haloalquilo - $C_5 - C_{22}$, $-(CH_2)_m$ (haloalquenilo $C_2 - C_{22-m}$), o $-(CH_2)_m$ (haloalquinilo $C_2 - C_{22-m}$). R^1 se puede seleccionar de haloalquilo - $C_6 - C_{20}$, $-(CH_2)_m$ (haloalquenilo $C_2 - C_{20-m}$), o $-(CH_2)_m$ (haloalquinilo $C_2 - C_{20-m}$).

25 El haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo puede ser haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo de cadena lineal. El haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo puede ser un haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo de cadena ramificada. El haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo puede ser o comprender un haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo cíclico. El haloalquenilo puede comprender 1 o 2 enlaces dobles, p. j., el haloalquenilo puede comprender 1 enlace doble. El haloalquinilo puede comprender 1 o 2 enlaces triples, p. ej., el haloalquinilo puede comprender 1 enlace triple.

R^1 puede ser $-(CH_2)_n[O(CH_2)_p]_q(CH_2)_rR^4$.

R^2 se selecciona de -H y -O- R^3 . R^2 puede ser -H. R^2 puede ser -O- R^3 .

30 R^3 se selecciona de alquilo - $C_4 - C_{24}$, $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{24-m}$), $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{24-m}$), haloalquilo - $C_4 - C_{24}$, $-(CH_2)_m$ (haloalquenilo $C_2 - C_{24-m}$), $-(CH_2)_m$ (haloalquinilo $C_2 - C_{24-m}$), $-(CH_2)_n[O(CH_2)_p]_q(CH_2)_rR^5$.

En una realización, R^3 se selecciona de alquilo - $C_4 - C_{24}$, $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{24-m}$), $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{24-m}$). R^3 se puede seleccionar de alquilo - $C_5 - C_{22}$, $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{22-m}$), o $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{22-m}$). R^3 se puede seleccionar de alquilo - $C_6 - C_{20}$, $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{20-m}$), o $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{20-m}$).

35 El alquilo, alquenilo o alquinilo puede ser alquilo, alquenilo o alquinilo de cadena lineal. El alquilo, alquenilo o alquinilo puede ser un alquilo, alquenilo o alquinilo de cadena ramificada. El alquilo, alquenilo o alquinilo puede ser o comprender un alquilo, alquenilo o alquinilo cíclico. El alquenilo puede comprender 1 o 2 enlaces dobles, p. ej., el alquenilo puede comprender 1 enlace doble. El alquinilo puede comprender 1 o 2 enlaces triples, p. ej., el alquinilo puede comprender 1 enlace triple.

40 R^3 puede ser alquilo - $C_4 - C_{24}$, por ejemplo, alquilo - $C_5 - C_{22}$, p. ej., alquilo - $C_6 - C_{20}$ o alquilo - $C_8 - C_{18}$. R^3 puede ser alquilo - C_4 , alquilo - C_5 , alquilo - C_6 , alquilo - C_7 , alquilo - C_8 , alquilo - C_9 , alquilo - C_{10} , alquilo - C_{11} , alquilo - C_{12} , alquilo - C_{13} , alquilo - C_{14} , alquilo - C_{15} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{17} , alquilo - C_{18} , alquilo - C_{19} , alquilo - C_{20} , alquilo - C_{21} , alquilo - C_{22} , alquilo - C_{23} , o alquilo - C_{24} ; por ejemplo R^3 puede ser alquilo - C_8 , alquilo - C_9 , alquilo - C_{10} , alquilo - C_{11} , alquilo - C_{12} , alquilo - C_{13} , alquilo - C_{14} , alquilo - C_{15} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{16} , alquilo - C_{17} , alquilo - C_{18} .

45 R^3 puede ser $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{24-m}$). Por ejemplo, R^3 puede ser $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{22-m}$), $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{20-m}$), o $-(CH_2)_m$ (alquenilo $C_2 - C_{18-m}$). R^3 puede ser $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{24-m}$). Por ejemplo, R^3 puede ser $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{22-m}$), $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{20-m}$), o $-(CH_2)_m$ (alquinilo $C_2 - C_{18-m}$).

50 R^3 puede ser haloalquilo - $C_4 - C_{24}$, $-(CH_2)_m$ (haloalquenilo $C_2 - C_{24-m}$), $-(CH_2)_m$ (haloalquinilo $C_2 - C_{24-m}$). R^3 se puede seleccionar de haloalquilo - $C_5 - C_{22}$, $-(CH_2)_m$ (haloalquenilo $C_2 - C_{22-m}$), o $-(CH_2)_m$ (haloalquinilo $C_2 - C_{22-m}$). R^3 se puede seleccionar de haloalquilo - $C_6 - C_{20}$, $-(CH_2)_m$ (haloalquenilo $C_2 - C_{20-m}$), o $-(CH_2)_m$ (haloalquinilo $C_2 - C_{20-m}$).

El haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo puede ser haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo de cadena lineal. El haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo puede ser un haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo de cadena ramificada. El haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo puede ser o comprender un haloalquilo, haloalquenilo o haloalquinilo cíclico. El haloalquenilo puede comprender 1 o 2 enlaces dobles, p. ej., el haloalquenilo puede

comprender 1 enlace doble. El haloalquínilo puede comprender 1 o 2 enlaces triples, p. ej., el haloalquínilo puede comprender 1 enlace triple.

R^3 puede ser $-(CH_2)_n[O(CH_2)_p]_q(CH_2)_rR^5$.

5 Cuando R^2 es -H, R^1 comprende al menos 7 átomos de carbono; por ejemplo, al menos 8, 9, 10 o 11 átomos de carbono; p. ej., al menos 8 átomos de carbono.

En una realización, R^2 es -H y R^1 no es un alquilo - C_4 - C_{10} , alquilo - C_{20} , alquenilo - C_4 - C_{10} , o un alquenilo - C_{20} . Por ejemplo, en una realización, cuando R^2 es -H, R^1 no es un alquilo - C_{10} , alquilo - C_{20} , alquenilo - C_{10} , o un alquenilo - C_{20} .

Cuando R^2 es -O- R^3 , R^1 y R^3 pueden ser iguales. Cuando R^2 es -O- R^3 , R^1 y R^3 pueden ser diferentes.

R^4 se selecciona de -H y -O- R^6 . R^4 puede ser -H. R^4 puede ser -O- R^6 .

10 R^5 se selecciona de -H y -O- R^6 . R^5 puede ser -H. R^5 puede ser -O- R^6 .

R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes. Cuando tanto R^4 como R^5 son -O- R^6 , cada R^6 puede ser igual o diferente.

R^6 se selecciona de -H, alquilo - C_1 - C_{18} , $-(CH_2)_s$ (alquenilo C_2 - C_{18-s}), o $-(CH_2)_s$ (alquínilo C_2 - C_{18-s}). Por ejemplo, R^6 puede ser -H. Por ejemplo, R^6 puede ser alquilo - C_1 - C_6 , p. ej., alquilo - C_1 - C_4 .

15 m es 2 - 22. Por ejemplo, m es 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, o 22. Preferiblemente, m es 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, o 20, p. ej., 6 - 18, 8 - 18 o 10 - 18. Por ejemplo, cuando R^2 es -H, m puede ser al menos 7, p. ej. al menos 8, al menos 10, o al menos 12. Por ejemplo, cuando R^2 es -H, m puede ser 8 - 18, 8 - 16, 8 - 14, 10 - 18, 10 - 16 o 10 - 14.

n es 1 - 12. Por ejemplo, n puede ser 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, o 12. Preferiblemente, n es 1, 2, 3, 4, 5 o 6, p. ej., n puede ser 2, 3 o 4.

20 p es 2, 3, 4, 5 o 6. Por ejemplo, p puede ser 2, 3 o 4, p. ej., 2 o 3.

q es 2 - 10. Por ejemplo, q puede ser 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8; p. ej., q puede ser 2 - 6, 2 - 4, 3 - 6 o 3 - 4. Preferiblemente, q es 2, 3 o 4.

r es 0, 1 o 2. Por ejemplo, r puede ser 0 o 1.

25 s es 2 - 16. Por ejemplo, s puede ser 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o 16. s puede ser 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12; p. ej., s puede ser 2 - 8, 2 - 6, 4 - 8 o 4 - 6.

30 Sin querer estar soportado por teoría alguna, se cree que los grupos alquilo, cicloalifáticos o similares de los compuestos fotoiniciadores usados en la invención contribuyen a una lixiviación reducida de la matriz polimérica de los derivados de la 4- y de la 4,4'-benzofenona, y de los correspondientes derivados del benzhidrol desde el tubo resultante. Por ejemplo, se cree que los grupos alquilo, cicloalifáticos, o similares localizados en las posiciones -4 y -4,-4' de los derivados de la benzofenona o de los derivados del benzhidrol proporcionan una porción de compuesto que es compatible con un polímero estructural de poliolefina (p. ej., un polietileno). Esta compatibilidad proporciona un nivel de miscibilidad y homogeneidad en la mezcla de polímeros que evita la lixiviación del fotoiniciador y de las correspondientes especies de benzhidrol desde el tubo. Cuando los fotoiniciadores derivados de la benzofenona comprenden al menos un enlace alquenilo o alquínilo en los grupos en la posición -4 y/o -4' del resto de benzofenona, este fotoiniciador se puede unir covalentemente al polímero estructural de poliolefina del tubo, lo que puede evitar además la lixiviación del fotoiniciador y de las correspondientes especies de benzhidrol desde el tubo.

35 Los tubos poliméricos de la invención pueden comprender un coagente, por ejemplo, uno o más coagentes; p. ej., al menos 1, al menos 2, al menos 3, al menos 4 o al menos 5 coagentes como se definen en la presente invención. Los coagentes seleccionados (monómeros y/u oligómeros) usados en las formulaciones de la presente invención comprenden al menos un enlace doble polimerizable o grupo reactivo. El coagente proporciona reticulaciones adicionales entre las cadenas de poliolefina del polímero estructural de poliolefina. El coagente actúa así para promover y mejorar la eficiencia del proceso de reticulación, p. ej., cuando el polímero estructural de poliolefina es polietileno, el coagente mejora la reticulación de las cadenas de polietileno para producir PEX. El coagente (o la cantidad total de coagentes) puede estar presente en una cantidad del 0,02 al 10 % en peso. Por ejemplo, el coagente puede estar presente en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso, del 0,2 al 1 % en peso, del 0,3 al 0,7 % en peso, p. ej., de aproximadamente el 0,5 % en peso.

40 El coagente se puede seleccionar de coagentes que comprenden grupos reactivos tales como acrilatos, alil éteres, polibutadienos, vinil éteres, y también aceites vegetales insaturados, tales como aceite de soja. Por ejemplo, el coagente se puede seleccionar entre acrilatos, alil éteres, polibutadienos y vinil éteres. El coagente puede comprender un enlace doble carbono-carbono reactivo. Un enlace doble carbono-carbono reactivo puede ser un enlace doble carbono-carbono que es un enlace carbono-carbono terminal. Un enlace doble carbono-carbono reactivo puede ser un enlace doble carbono-carbono donde uno de los átomos de carbono comprende dos átomos de hidrógeno

terminales.

El coagente puede comprender múltiples enlaces dobles. Se ha descubierto que esto mejora el nivel de reticulación. Los coagentes preferidos cumplen con los requisitos de la norma NSF 61. Los coagentes poliméricos tales como los polibutadienos, o cualquier cadena principal polimérica que contenga restos insaturados se pueden usar dentro del marco de la presente invención, y típicamente cumplirán con los requisitos de la norma NSF 61 cuando se usen en los tubos de la invención.

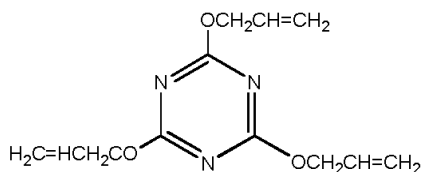
Por ejemplo, se puede usar una amplia variedad de acrilatos como coagentes, e incluyen: diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol 200, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de trietileno, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de tripilenglicol, diacrilato de bisfenol-A etoxilado, (mono)dimetacrilato de propilenglicol, diacrilato de trimetilpropano, tetraacrilato de di-metilolpropano, triacrilato de tris(hidroxitetil) isocianurato, hidroxipentacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, dimetracrilato de trietilenglicol, dimetracrilato de etilenglicol, dimetracrilato de tetraetilenglicol, dimetracrilato de polietilenglicol-200, dimetracrilato de 1,6-hexanodiol, dimetracrilato de neopentilglicol, dimetracrilato de polietilenglicol-600, dimetracrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado, trimetacrilato de trietilolpropano, diacrilato de 1,4-butanediol, dimetacrilato de etilenglicol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, diacrilato de pentaeritritol, aminoplasto (met)acrilatos, aceites acrilados tales como aceite de linaza, aceite de soja, aceite de ricino, etc. Otros compuestos polimerizables aplicables incluyen metacrilamidas, maleimidias, acetato de vinilo, vinil caprolactama, tioles y politioles. Los derivados de estireno también son fácilmente aplicables en el marco de esta invención.

El coagente puede ser un oligómero o un prepolímero. Por ejemplo, el coagente puede ser un oligómero o un prepolímero con funcionalidad acrilato, p. ej., seleccionado de acrilatos de poliuretano, acrilatos de epoxi, acrilatos de silicona, y acrilatos de poliéster. Otros coagentes ejemplares incluyen epóxidos (met)acrilados, poliésteres (met)acrilados, siliconas (met)acriladas, uretanos/poliuretanos (met)acrilados, polibutadieno (met)acrilado, oligómeros y polímeros acrílicos (met)acrilados, y similares, y cualquier combinación de los mismos. Un coagente preferido es un oligómero o prepolímero que es un acrilato de poliuretano, por ejemplo, un prepolímero Krasol NN (disponible de Cray Valley, Inc., Exton, PA, EE.UU.).

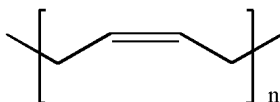
Por ejemplo, se usó polibutadieno-Ricon 152 y se obtuvo un valor de CCL del 80 % y la superación para la prueba de la norma NSF 61 y un tubo transparente en términos de color. De manera similar, se usó triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA, por sus siglas en inglés) y se obtuvo un valor de CCL aceptable y la superación para la prueba de la norma NSF 61 y un tubo transparente en términos de color.

Otros ejemplos de coagentes de uso en la invención incluyen los siguientes:

Trialilcianurato

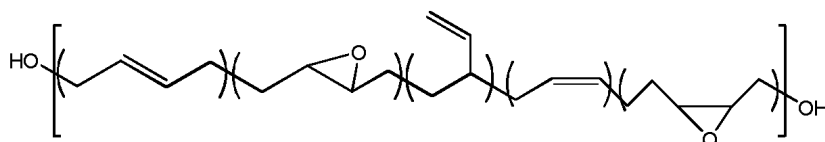


Polibutadieno



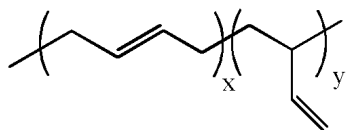
en donde n se selecciona de modo que el peso molecular promedio sea de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 10.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 7.000 g/mol, p. ej., el peso molecular promedio puede ser 3.000 o 5.000 g/mol.

Polibutadieno terminado con hidroxilo y epoxidado (Poly BD 600E)



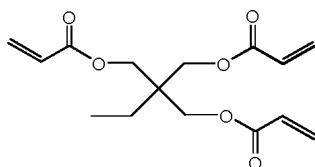
con un peso molecular promedio de aproximadamente 2.100 g/mol.

Polibutadieno-Ricon

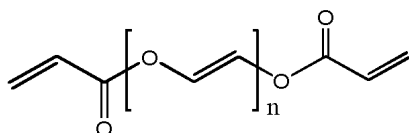


- 5 en donde x e y se seleccionan de modo que el peso molecular promedio es de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 7.000 g/mol. Por ejemplo, Polibutadieno-Ricon 142 de peso molecular promedio 4.100 g/mol (N.º CAS 9003-17-2). Polibutadieno-Ricon 152 de peso molecular promedio 2.900 g/mol (N.º CAS 9003-17-2). Polibutadieno-Ricon 156 de peso molecular promedio 2.900 g/mol. Polibutadieno-Ricon 157 de peso molecular promedio 1.800 g/mol.

Triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA, por sus siglas en inglés)



- 10 Diacrilato de poli(etilenglicol) (N.º CAS: 26570-48-9)



donde n se selecciona de modo que el peso molecular promedio es aproximadamente 575 g/mol.

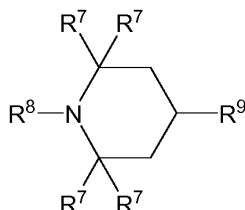
Diacrilato de polibutadieno (N.º CAS: 9003-17-2) de peso molecular medio 2.200 g/mol.

- 15 Prepolímero de poliuretano Krasol® NN (disponible de Cray Valley, Inc., Exton, PA, EE.UU.), por ejemplo, Krasol® NN 32 (NCO 9 %, basado en MDI, contenido de vinilo 56 %, viscosidad de 12.000 cPs a 25°C) y/o Krasol® NN 35.

- 20 Los tubos poliméricos de la invención pueden comprender un estabilizador de luz de amina impedida (HALS, por sus siglas en inglés), por ejemplo, uno o más HALS; p. ej., al menos 1, al menos 2, al menos 3, al menos 4 o al menos 5 HALS (por sus siglas en inglés) como se definen en la presente invención. Los HALS (por sus siglas en inglés) son compuestos en los que un grupo amina está impedido estéricamente por grupos funcionales adyacentes. Las propiedades físicas de los polímeros estructurales tales como el PE pueden tender a degradarse con el tiempo cuando se exponen a las longitudes de onda de luz ultravioleta (UV). El uso de HALS (por sus siglas en inglés) en la mezcla polimérica 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 sus siglas en inglés) (p. ej., uno cualquiera o más de los HALS (por sus siglas en inglés) descritos en la presente invención) puede ser del 0,05 al 1 % en peso, del 0,05 al 0,5 % en peso, del 0,07 al 0,3 % en peso, del 0,1 al 0,25 % en peso, o del 0,1 al 0,2 % en peso; o de aproximadamente el 0,1 % en peso, o de aproximadamente el 0,15 % en peso.

- 30 Se describen HALS (por sus siglas en inglés) ejemplares en el Documento de Patente de Número WO 2010/138816 A1, que se incorpora como referencia en su totalidad. Por ejemplo, el Documento de Patente de Número WO 2010/138816 A1 describe, en el párrafo [0050] en las páginas 15 a 17, HALS (por sus siglas en inglés) que se pueden usar en los tubos de la invención.

El HALS (por sus siglas en inglés) puede comprender un grupo piperidina. En algunas de tales realizaciones, el HALS (por sus siglas en inglés) puede ser un compuesto de la siguiente fórmula:



Cada R⁷ y R⁸ puede ser hidrógeno o un resto alifático C₁-C₃₀ saturado o insaturado. R⁹ puede ser un resto alifático C₂-

C₃₀ lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado tal como un hidrocarburo (que consiste sólo en carbono e hidrógeno), un éster, un éter, u otro grupo funcional adecuado.

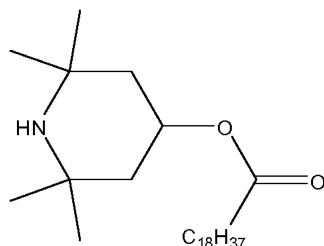
5 En algunas realizaciones, al menos uno de los grupos R⁷ en cada una de las posiciones 2 y 6 es un resto alifático C₁-C₃₀ lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, mientras que en otras realizaciones ambos grupos R⁷ en cada una de las posiciones 2 y 6 es un resto alifático C₁-C₃₀ lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado. En un ejemplo, uno o ambos de los grupos R⁷ en las posiciones 2 y 6 en el anillo de piperidina son grupos alquilo (p. ej., un grupo metilo o etilo), y R⁸ es un hidrógeno, grupo metilo o etilo.

10 R⁹ puede ser un grupo funcional alifático lineal o ramificado de cadena larga (C₆ o mayor, C₈ o mayor, C₁₂ o mayor, o C₁₆ o mayor), al menos una porción del mismo es compatible con un polímero estructural de poliolefina no polar tal como PE. R⁹ puede incluir una estructura alicíclica tal como un segundo anillo de piperidina. Cuando R⁹ incluye un anillo de piperidina, una porción de R⁹ puede actuar como un puente entre dos anillos de piperidina. En algunas de tales realizaciones, el puente entre los dos anillos de piperidina puede ser un resto alifático saturado o un resto alifático insaturado (p. ej., puede contener un enlace doble C-C tal como metileno). Además, R⁹ también puede estar incluido en otras posiciones en el anillo de piperidina, por ejemplo, en una cualquiera, en dos cualesquiera, o en las tres de, las posiciones 3, 4 y 5 del anillo de piperidina.

15 R⁹ puede ser un éster de fórmula -R¹⁰C(O)OR¹¹ o -R¹¹C(O)OR¹⁰. R¹⁰ puede ser el anillo de piperidina (donde el resto éster está unido directamente al anillo de piperidina) o un grupo funcional adicional (p. ej., un grupo funcional alifático C₁-C₃₀ saturado o insaturado) que funciona como un grupo puente entre el resto éster y el anillo de piperidina. R¹¹ puede ser un resto C₂-C₃₀ que contiene carbono saturado o insaturado, por ejemplo, un grupo de función alifática (p. ej., un grupo alifático lineal, ramificado o cíclico). R¹¹ junto con el átomo de carbono del resto éster puede formar un éster C₂-C₃₀ saturado o insaturado.

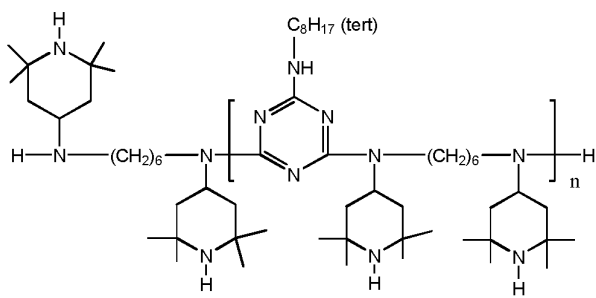
Ejemplos adicionales de HALS (por sus siglas en inglés) de uso en la presente invención son los siguientes:

Cyasorb 3853, que se puede representar por la fórmula



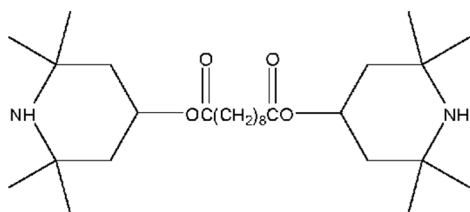
25 que tiene un peso molecular de 379 g/mol.

Chimassorb 944LD, que se puede representar por la fórmula



que tiene un peso molecular de 2.000 a 3.100 g/mol.

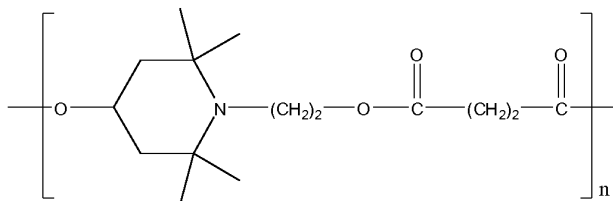
Tinuvin 770, que se puede representar por fórmula



30

que tiene un peso molecular de 481 g/mol.

Tinuvin 622, que se puede representar por fórmula



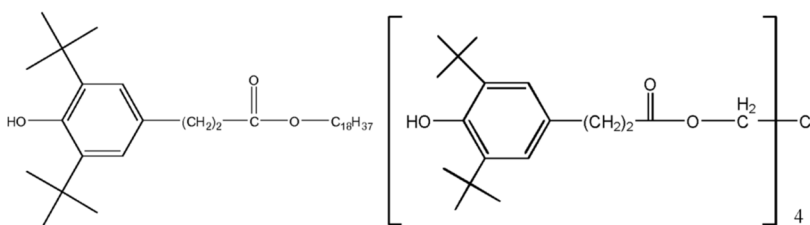
que tiene un peso molecular de 3.100 a 4.000 g/mol.

- 5 Sin estar obligado por teoría alguna, se cree que la estructura de los HALS (por sus siglas en inglés) de la invención contribuye a una lixiviación reducida de la matriz polimérica. Por ejemplo, se cree que las porciones de ácido graso de cadena relativamente larga que no actúan como grupos puente en el HALS (por sus siglas en inglés) Cyasorb 3853 proporcionan una porción de compuesto que es compatible con un polímero estructural de poliolefina (p. ej., un polietileno). Esta compatibilidad proporciona un nivel de miscibilidad y homogeneidad en la mezcla polimérica que mejora tanto la resistencia al estallido del tubo acabado como que evita y/o reduce la lixiviación del Cyasorb 3853 en cualquier agua que esté ubicada dentro del tubo.

10 Los tubos poliméricos de la invención pueden comprender un antioxidante, por ejemplo, uno o más antioxidantes fenólicos; p. ej., al menos 1, al menos 2, al menos 3, al menos 4, o al menos 5 antioxidantes como se definen en la presente invención. Se pueden usar antioxidantes para preservar la mezcla de polímeros durante el proceso de producción, por ejemplo, cuando la mezcla de polímeros se expone al calor y a la presión elevados del proceso de extrusión. Específicamente, las propiedades mecánicas de algunos polímeros estructurales, tal como el PE, tienden a deteriorarse debido a la degradación oxidativa cuando se exponen al calor y a la presión. Por ejemplo, en algunos casos, el deterioro se evidenciará como la formación de cadenas más cortas, disminuyendo efectivamente el peso molecular promedio del polímero estructural y cambiando las características del polímero estructural. Los antioxidantes actúan para prevenir o limitar tal deterioro.

15 Los antioxidantes también pueden facilitar el mantenimiento de las propiedades del tubo a lo largo del tiempo, especialmente cuando el tubo está expuesto al cloro o a otros agentes oxidantes. En un ejemplo, un fluido (p. ej., agua potable) que está presente en el tubo puede contener agentes oxidantes tal como el cloro, que con el tiempo puede tender a oxidar y descomponer un polímero estructural tal como el PE. Tal oxidación puede causar la degradación en las propiedades del polímero estructural y en el tubo acabado. En algunos ejemplos, los antioxidantes tienden a preservar las propiedades del polímero estructural en presencia de un entorno oxidante. La cantidad total de antioxidante (p. ej., uno cualquiera o más de los antioxidantes descritos en la presente invención) puede ser del 0,1 al 1 % en peso, del 0,25 al 0,75 % en peso, del 0,2 al 0,6 % en peso, del 0,38 al 0,57 % en peso, o de aproximadamente el 0,5 % en peso.

20 Antioxidantes adecuados incluyen los antioxidantes fenólicos. Ejemplos de tales antioxidantes se describen en el Documento de Patente de Número WO 2010/138816 A1, que se incorpora como referencia en su totalidad. Por ejemplo, el Documento de Patente de Número WO 2010/138816 A1 describe, en el párrafo [0048] en las páginas 12 a 14, antioxidantes que se pueden usar en los tubos de la invención. Antioxidantes ejemplares que se pueden usar en los tubos poliméricos de la invención incluyen:



35 Irganox 1076

Irganox 1010.

40 Ciertos tubos de la invención que comprenden un estabilizador de luz de amina impedida y/o un antioxidante pueden proporcionar una resistencia oxidativa como se mide en la prueba OR (por sus siglas en inglés) (descrito a continuación en el subtítulo "Ensayos") de más de 50 años, de más de 75 años, de más de 100 años, de más de 150 años, o de más de 200 años. Ciertas combinaciones de AO/HALS (por sus siglas en inglés) también pueden proporcionar más de 60 minutos, más de 75 minutos, más de 90 minutos, más de 100 minutos, o más de 125 minutos bajo la prueba de OIT.

Los tubos de la invención pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo, los tubos pueden comprender uno o

más coadyuvantes de procesado, cargas o pigmentos. Por ejemplo, los tubos de la presente invención pueden comprender cargas, p. ej., nanopartículas, nanofibras, u otras cargas orgánicas, cargas inorgánicas, fibras, o partículas. Por ejemplo, los tubos pueden comprender coadyuvantes de procesado, p. ej., fluoropolímeros. Por ejemplo, los tubos de la presente invención pueden comprender un fluoropolímero que se selecciona entre los coadyuvantes de procesado de polímeros Dynamar™ de 3M™, p. ej., el Coadyuvante de Procesado de Polímeros FX 9613 Dynamar™ de 3M™ (disponible en 3M Center, St. Paul, MN). Cuando el tubo comprende al menos un coadyuvante de procesado, el coadyuvante de procesado puede estar presente a un nivel del 0,01 al 1 % en peso, por ejemplo, del 0,01 al 0,5 % en peso; p. ej., del 0,02 a 0,4 % en peso, del 0,02 al 0,1 % en peso.

En una realización preferida, las composiciones de material para los tubos según la invención incluyen combinaciones de al menos un componente seleccionado de cada una de las siguientes seis clases de compuestos químicos (y pueden incluir más de un componente de una o más clases): poliolefina, lo más preferiblemente polietileno; fotoiniciador(es); coagente(s) (monómeros y/u oligómeros insaturados y/o polímeros insaturados); antioxidante(s); y coadyuvantes de procesado. En el caso de tubos para agua potable, los componentes requeridos pueden incluir además estabilizadores de luz, tal(es) como estabilizador(es) de luz de amina impedida. Todos estos componentes pueden ser como se definen anteriormente.

Métodos

Los tubos se pueden fabricar según un método o proceso de la invención. El proceso de la presente invención requiere específicamente tanto de una extrusora de doble tornillo corrotatorio para producir tubos PEX como de la presencia de al menos una unidad irradiadora de UV para lograr la reticulación. El proceso puede incluir una bomba de engranajes para garantizar la consistencia del material extruido. El proceso se basa en la reticulación fotoinducida (radiación UV), que es muy rápida y tiene flexibilidad en la elección del material. Sin embargo, no hay reticulación prematura en la extrusora.

Los detalles específicos del aparato de la invención se pueden ver en el diagrama de bloques de la Figura 1 y en el dibujo esquemático en la Figura 2 y en la Figura 3. El aparato de la invención está típicamente dispuesto "en línea" como una línea de producción sencilla, por ejemplo, para proporcionar una mayor conveniencia. Sin embargo, con el fin de proporcionar una mayor claridad en los dibujos esquemáticos, el aparato se ha dividido entre la Figura 2 y la Figura 3. Con referencia a las Figuras 1 a 3, el aparato incluye típicamente los siguientes componentes:

- (A) Mezcla por lotes: polímero estructural de poliolefina (p. ej. HDPE, por sus siglas en inglés), junto con fotoiniciador(es); y opcionalmente uno o más de un antioxidante (AO), un estabilizador de luz tal como un estabilizador de luz de amina impedida (HALS, por sus siglas en inglés), coagente(s), coadyuvante(s) de procesado, y carga(s), para formar la formulación. Estos componentes se pueden mezclar previamente en un mezclador rotacional. Los componentes pueden ser los componentes de un tubo de la invención como se describen en la presente invención.
- (B) Alimentación: El material mezclado se dosifica en el cuello de alimentación de la extrusión 2.
- (C) Extrusión de doble tornillo corrotativo: Se usa una extrusora de doble tornillo corrotatorio 3 para fundir, mezclar, y medir el material. Con la tecnología del diseño del tornillo modular corrotatorio se puede lograr la influencia en las propiedades de procesado del material alterando la configuración del tornillo. La influencia en las propiedades de procesado del material también se puede lograr por separado operando a RPM variables y/o cambiando los valores de la temperatura de los barriles individuales. La alta flexibilidad en la producción y en las velocidades de línea son características claves de esta tecnología.
- (D) Bomba de engranajes: Desde la extrusora 3, el polímero fundido pasa a través de una bomba de engranajes 4. La bomba de engranajes 4 entrega un volumen preciso de material al cabezal del troquel 5.
- (E) Cabezal: El cabezal 5 puede tener un diseño de mandril en espiral, y está conectado directamente después de la bomba de engranajes 4. Aquí es donde el polímero se conforma en un perfil de tubo, a través de una punta y un troquel al extremo. La punta y el troquel se mecanizan a las dimensiones especificadas según sea necesario.
- (F) Cámara de curado con unidades de irradiación de UV: Directamente después de la punta y del troquel, el tubo extruido se introduce en una unidad de irradiación de UV de alta energía 6. Esta unidad de irradiación hace posible una reticulación eficiente y de alta velocidad. La unidad de irradiación 6 puede comprender una serie de módulos de irradiación que se ensamblan en una fila, estando cada módulo de irradiación posterior adyacente al módulo anterior, de modo que el tubo está constante y consistentemente expuesto a un nivel controlado de radiación UV. También se pueden usar otras disposiciones de lámparas de UV, como sería contemplado por la persona experta. La unidad de irradiación 6 puede comprender lámparas de UV alimentadas por microondas, por ejemplo, lámparas alimentadas por microondas de alta eficiencia.
- (G) Ajuste de calibración: Los tubos luego entran en la unidad de enfriamiento 8 a través de un ajuste de calibración 7, donde se calibran y se fijan las dimensiones del tubo.
- (H) Unidad de enfriamiento: El enfriamiento se realiza mediante una unidad de enfriamiento 8. La unidad de enfriamiento puede comprender una fila de baños de agua de enfriamiento por pulverización.
- (I) Carrete receptor: En el extremo de la línea de producción, típicamente una bobinadora 9 recibe y coloca los tubos en carretes.

5 El proceso se basa en el uso de una formulación de tubo fotorreticulable donde se añade un fotoiniciador (PI, por sus siglas en inglés). El PI (por sus siglas en inglés) interactúa con la irradiación UV para inducir la reticulación de la formulación del tubo para formar polietileno reticulado, es decir, PEX. Junto con otros aditivos mezclados con la formulación (cuando están presentes), la presencia del fotoiniciador permite que el tubo se reticule a lo largo de toda la pared del tubo. Los tubos de la invención se pueden formular según las composiciones y componentes descritos anteriormente en la presente invención. Los tubos de la invención también se pueden formar usando las formulaciones de los ejemplos.

10 Los tornillos dobles usados en la extrusora pueden, en principio, construirse de dos maneras diferentes, es decir, con un diseño corrotativo o contrarrotativo. La elección realizada en el caso de la presente invención es crítica por un número de razones. Normalmente, se esperaría que un tornillo contrarrotativo fuera una bomba eficiente de material en relación con la de un tornillo único o con una extrusora RAM. Esto significa que se espera que aumente la productividad, es decir, la velocidad de la línea. Sin embargo, se ha encontrado que una extrusora corrotativa es en realidad una excelente herramienta para el desarrollo de materiales avanzados y conduce a un material consistente, así como a una velocidad de línea superior. Se ha encontrado que los tornillos dobles corrotativos son excelentes bombas de material para un material tal como una poliolefina termoplástica. Las ventajas de la disposición usada en esa invención incluyen una excelente homogeneidad de tubo y una eficiente optimización de las tolerancias de los tubos.

20 Los tornillos dobles corrotativos están configurados con un número de elementos de tornillo a lo largo del eje del tornillo, que se pueden combinar en un número de configuraciones diferentes según la naturaleza de la materia prima de olefina de la entrada y de los aditivos. El cuerpo de la extrusora de tornillos dobles corrotativos típicos está construido de barriles, que se pueden apreciar como reactores separados que también brindan la flexibilidad de dedicar uno o más barriles específicos para funcionar de ciertas maneras. Por ejemplo, es posible realizar una inyección directa de materias primas en zonas específicas del proceso, es decir, en barriles específicos. También es posible controlar las condiciones en cada barril de forma independiente.

25 Los dos tornillos corrotativos paralelos consisten en un número de elementos de tornillo diseñados. Están dispuestos en un diseño modular flexible con típicamente 10 zonas operativas (barriles). Cada barril puede tener su propio diseño y función (calefacción, refrigeración, etc.). La geometría de los tornillos es tal que los canales están abiertos longitudinalmente, es decir, existe la posibilidad de flujo en dirección axial; el flujo es posible tanto aguas arriba como aguas abajo. Los tornillos están cerrados transversalmente con elementos transportadores, es decir, múltiples caminos paralelos a lo largo del eje de la máquina, es decir, no es posible la comunicación entre canales. Sin embargo, los tornillos pueden estar abiertos transversalmente con elementos de amasado, lo que brinda la oportunidad de la mezcla distributiva a expensas de la capacidad de generación de presión. La extrusora se puede diseñar para actuar como un mezclador verdadero y eficiente. Los tornillos dobles corrotativos son bombas de flujo por arrastre con desplazamiento forzado en el engranado.

35 El calor introducido en el proceso de la invención se controla fundamentalmente por la velocidad de cizalladura, es decir, por la energía mecánica, opcionalmente complementada con calor añadido procedente de fuentes externas (calentamiento de barril). Se pueden añadir fibra, nanopartículas, y/u otras cargas directamente a la extrusora de manera controlada. La fibra, por ejemplo, se puede destruir por un tornillo contrarrotatorio de alta cizalladura si se mezcla previamente. Sin embargo, para un tornillo corrotativo, la fibra se puede añadir al final del proceso en el extremo del tornillo. Esto abre la oportunidad de producir tubos compuestos, como un material compuesto homogéneo, en una sola operación. Por consiguiente, en los procesos de la invención, se pueden añadir fibra, nanopartículas, y/u otras cargas cerca del extremo del tornillo, reduciendo de ese modo el período de tiempo que estos componentes están expuestos a fuerzas de cizalladura en comparación con los otros componentes.

45 Se pueden añadir líquidos de una forma controlada, por ejemplo, en el extremo de la extrusora. Se puede aplicar vacío en una zona específica, lo que hace posible añadir componentes disponibles como lodos u otros líquidos. Por ejemplo, se puede eliminar el disolvente antes de la salida del material extruido de la extrusora de doble tornillo. Pigmentos, estabilizadores, polímeros adicionales de alto rendimiento, etc., potencialmente también se pueden añadir secuencialmente en el proceso de extrusión.

50 El aparato usado en los métodos de la invención es flexible en términos de procesamiento de diferentes materiales y dimensiones de los tubos producidos, por ejemplo, porque el diseño del tornillo se puede alterar fácilmente rediseñando los elementos individuales del tornillo, y/o moviendo los elementos de tornillo existentes alrededor. En principio, esto significa que es posible usar la misma extrusora para diferentes dimensiones de tubo, con, p. ej., la misma producción de extrusora (kilogramos/hora; (kg/h)) usada para todas las dimensiones de tubo, lo cual es único en la industria. Por ejemplo, el método de la presente invención se puede realizar con una producción de extrusora de más de 100 kg/h, p. ej., más de 150 kg/h, más de 200 kg/h, más de 250 kg/h o más de 300 kg/h. Por ejemplo, un método de la invención se puede realizar a una velocidad de extrusión de 100 a 500 kg/h, de 150 a 450 kg/h, o de 200 a 400 kg/h. Las dimensiones del tubo pueden estar en el intervalo de diámetro de 1,27 cm a 20,32 cm (½" a 8"), por ejemplo, en el intervalo de diámetro de 1,27 cm a 10,16 cm (½" a 4").

60 Se puede extruir un tubo de 1,27 cm (½") en el método de la presente invención a una velocidad de aproximadamente 140 kg/h y a una velocidad de extrusión de aproximadamente 30 m/min; mientras que un tubo de 10,16 cm (4") se

puede extruir a una velocidad de aproximadamente 2 m/min.

En el método de la presente invención, la extrusión se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 200°C. Por lo tanto, se prefiere que los aditivos usados en los métodos de la invención, p. ej., fotoiniciador(es); y/o coagente(s); y/o antioxidante(s); y/o estabilizador(es) de luz de amina impedida; y/o carga(s); y/o coadyuvantes de producción, no están sujetos a vaporización a 200°C.

El término de curado por UV se usa normalmente cuando una combinación de un fotoiniciador y una formulación apropiada de laca de monómero/oligómero de UV se expone a radiación ultravioleta para formar revestimientos delgados de alto rendimiento para diversas aplicaciones establecidas comercialmente y bien conocidas. Los métodos de la invención pueden usar lámparas de UV alimentadas por microondas altamente eficientes (por ejemplo, lámparas de UV alimentadas por microondas proporcionadas por, p. ej., Fusion UV Systems). Los métodos de la invención pueden usar lámparas de UV alimentadas por microondas, p. ej., lámparas de UV alimentadas por microondas altamente eficientes, para proporcionar la radiación UV, que en combinación con un fotoiniciador y un coagente opcional facilita la reticulación de, por ejemplo, polietileno para formar tubos y tuberías de PEX.

Ensayos

Los tubos de la invención se pueden evaluar en relación con un número de parámetros usando pruebas estándar que serían conocidas por el experto en la técnica. A continuación, se describen un número de ensayos adecuados y anteriormente se han descrito otros ensayos adecuados bajo el título "Normas y certificaciones de tubos". Parámetros de interés incluyen los requisitos de la norma NSF 61 para residuos en el agua potable transportada por tubos y los requisitos de la norma ASTM F2023 para la resistencia al cloro. Las normas NSF 61 y ASTM F2023 se incorporan ambas a la presente invención como referencia en su totalidad.

(A) Ensayos de funcionalidad del estabilizador

La prueba de funcionalidad del estabilizador es una medida de la resistencia a la degradación oxidativa y proporciona una indicación del rendimiento a largo plazo de los tubos (p. ej., tubos PEX), en relación con la degradación oxidativa, p. ej., por cloro en agua potable.

Un método para probar la estabilidad de un tubo en presencia de un agente oxidante es la prueba del Tiempo de Inducción Oxidativa (OIT, por sus siglas en inglés). En esta prueba, se coloca una muestra de material de tubo en un DSC (por sus siglas en inglés) 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 del OIT es la norma ASTM-D3895, que se incorpora en la presente invención como referencia en su totalidad.

Otra prueba que se realiza en muestras de tubo para evaluar la resistencia oxidativa se llama la prueba de Resistencia Oxidativa (OR, por sus siglas en inglés). Esta prueba se describe en la norma ASTM F 2023, que se incorpora en la presente invención como referencia en su totalidad. Esta prueba coloca agua clorada en un tubo bajo un número de diferentes combinaciones de presión y temperatura elevadas hasta que falla el tubo. El tiempo hasta el fallo del tubo en las diferentes combinaciones de temperatura y presión se usa para estimar la vida útil del tubo.

Además, otra prueba descrita en la norma ASTM F 876, que se incorpora en la presente invención como referencia en su totalidad, es la "Prueba del Estabilizador bajo Tensión Circular". Esta prueba se usa para demostrar la capacidad de un material de tubo para soportar condiciones de temperatura elevada a largo plazo y se describe en el punto 7.10 de la norma ASTM F 876. El método establece que la funcionalidad de un estabilizador de un compuesto PEX específico se verificará mediante una prueba hidrostática del tubo hecho a partir del compuesto. Se prueban seis muestras de un tubo de forma continua durante 3.000 h a una tensión circular de 0,70 MPa a 120°C, o durante 8.000 h a una tensión circular de 0,70 MPa a 110°C. Esta prueba se usa para demostrar la capacidad del compuesto específico para resistir a largo plazo las condiciones de temperatura establecidas en otra parte de esta norma.

Cuando se probaron según la Prueba del Estabilizador bajo Tensión Circular de la norma ASTM F 876, los tubos de polietileno de la invención superaron el estándar y demostraron una estabilización efectiva durante más de 12.500 horas. Los tubos probados se hicieron según el método de doble tornillo corrotatorio de la invención. Los tubos probados comprendían polietileno como polímero estructural, 0,75 % en peso de fotoiniciador, 0,5 % en peso de antioxidante fenólico, 0,15 % en peso de HALS (por sus siglas en inglés), y 1 % en peso de un coagente de polibutadieno. Esto es mejor que los resultados obtenidos previamente para otros tubos hechos usando métodos de la técnica anterior y diferentes formulaciones. Por ejemplo, cuando se probaron según la Prueba del Estabilizador bajo Tensión Circular de la norma ASTM F 876, los tubos de polietileno hechos con extrusión de RAM demostraron una estabilización efectiva durante 3.000 a 3.500 horas o durante más de 5.000 horas.

Sin estar soportado por teoría alguna, se cree que la mejora en este parámetro clave del rendimiento se puede deber a la homogeneidad y distribución mejoradas de las materias primas en la pared del tubo. Este efecto se asocia con el método de extrusión de doble tornillo corrotativo combinado con la reticulación fotoinducida para formar un tubo de poliolefina reticulada. Se cree que esta combinación de características tiene un efecto sinérgico.

(B) Ensayo de residuos

Los tubos de la invención, cuando se prueban según un ensayo como se establece en la norma NSF 61, pueden tener niveles de residuos que son menores que o iguales a los niveles establecidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Niveles máximos permitidos de residuos procedentes de tubos para agua potable

Nombre químico	N.º CAS	TAC según NSF (MDWL)	MCL según EPA	SPAC según NSF (MAL)	STEL según NSF
Benceno	71-43-2	5 ppb	5 ppb	0,5 ppb	No derivado
Benzofenona	119-61-9	300 ppb		30 ppb	2.000 ppb
Benzhidrol	91-01-0	50 ppb		50 ppb	50 ppb
<i>p</i> -Hidroxibenzofenona	1137-42-4	10 ppb		10 ppb	10 ppb
<i>p</i> -Hidroxibenzhidrol	833-39-6	10 ppb		10 ppb	10 ppb
<i>p</i> -Formilbenzofenona	20912-50-9	10 ppb		10 ppb	10 ppb

5

Quando se prueba un tubo de la invención según la norma NSF 61, el tubo puede tener niveles de benceno de menos de o igual a 5 ppb, de benzofenona de menos de o igual a 30 ppb, de benzhidrol de menos de o igual a 50 ppb, de *p*-Hidroxibenzofenona de menos de o igual a 10 ppb, de *p*-Hidroxibenzhidrol de menos de o igual a 10 ppb, y de *p*-Formilbenzofenona de menos de o igual a 10 ppb. Por ejemplo, un tubo de la invención cuando se prueba según la norma NSF 61 puede tener niveles de cada uno de benzofenona, benzhidrol, *p*-Hidroxibenzofenona, *p*-Hidroxibenzhidrol y *p*-Formilbenzofenona de menos de o igual a 10 ppb; p. ej. el nivel de cada uno de estos compuestos puede ser menor que 5 ppb. Por ejemplo, un tubo de la invención cuando se prueba según la norma NSF 61 puede tener niveles de cada uno de benzofenona y *p*-Hidroxibenzofenona de menos de 8 ppb, p. ej., de menos de 5 ppb.

10

15 (C) Ensayo de homogeneidad del tubo

La homogeneidad del tubo se puede determinar mediante el análisis de las secciones transversales del tubo por microscopía FTIR (por sus siglas en inglés) para determinar la distribución de los aditivos en el material polimérico a través de la pared del tubo. Las muestras se preparan para el análisis cortando delgadas (aproximadamente 25 µm de espesor) secciones transversales de la pared del tubo polimérico con una cuchilla. Luego, las secciones transversales se transfieren a una placa de sal de KBr para su análisis con un microscopio FTIR (por sus siglas en inglés) adecuado, por ejemplo, un microscopio FTIR Nicolet iN10 equipado con una etapa de mapeo y una cámara de video integrada para localizar y especificar las áreas para el análisis. Se definió un mapa de área para cada muestra que incluía tanto las paredes internas como las externas. Los datos se recopilan y procesan para proporcionar un mapa de área que indica la distribución de los aditivos analizados en la pared del tubo.

20

Este ensayo se realizó en un tubo PEX hecho usando una extrusora de doble tornillo corrotatorio según los métodos descritos anteriormente y en un tubo PEX-a correspondiente extruido por una extrusora RAM. Los resultados del ensayo de la homogeneidad del tubo indicaron que tanto el antioxidante Irganox 1076 como el estabilizador de luz de amina impedida Cyasorb 3853 se distribuyeron de manera más homogénea en el tubo PEX preparado con una extrusora de doble tornillo corrotatorio.

25

30 (D) Ensayo de reticulación

El grado de reticulación se puede medir según el protocolo de prueba establecido en la norma ASTM F 876 en 7.9. Cuando se prueba de esta manera, un tubo de la invención puede tener un grado de reticulación de aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 90 %, p. ej. de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 89 %. Por ejemplo, el grado de reticulación se puede medir de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 80 %, p. ej., de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 75 %. El grado de reticulación puede ser aproximadamente el 73 %, p. ej. el 73 ± 1 % o el 73 ± 0,5 %.

35

(E) Ensayo de componentes

Los componentes presentes en un tubo polimérico se pueden evaluar realizando un ensayo que comprende tomar una sección de tubo, extraer la sección del tubo con un disolvente orgánico bajo condiciones controladas y analizar los compuestos extraídos en el disolvente usando una técnica analítica tal como GC/MS (por sus siglas en inglés).

40

Un protocolo adecuado para la extracción orgánica se proporciona en el siguiente método. Se coloca 1 g de muestra de tubo en 2 ml de xileno y se deja acondicionar a 70°C durante 24 horas. Después de eso, la muestra de tubo sólida

restante se elimina (por ejemplo, por filtración) proporcionando un extracto que comprende xileno y los componentes extraídos procedentes de la muestra de tubo. Si se usa una cantidad diferente de muestra de tubo, se puede variar la cantidad de xileno en proporción a la cantidad de muestra de tubo.

- 5 A continuación, el extracto se puede analizar por GC/MS (por sus siglas en inglés) para la determinación de los componentes extraídos procedentes del tubo usando métodos estándar. Un método estándar adecuado de análisis por GC/MS (por sus siglas en inglés) se establece en la Norma Internacional NSF / Norma Nacional Americana para Aditivos para Agua Potable 61-2011 (10 de Junio de 2011) ("NSF 61") en B.7.4.2 "Gas chromatography/mass spectroscopy (GC/MS) analysis" y especificado adicionalmente en los subtítulos B.7.4.2.1 - B.7.4.2.4 en las páginas B14 a B16, cuyo contenido se incorpora en la presente invención como referencia.

10 **Ejemplos**

Materiales y propiedades

Tabla 2. Características fundamentales de las resinas de PE usadas en los ejemplos

Proveedor	Densidad (g/cc)	Índice de Fluidez en estado fundido (g/10 min)	Punto de fusión (°C)	Cristalinidad DSC (%)
Basell Q 456	0,954	2,20	126,85	70,73
Basell Q 456B	0,954	3,00	127,01	69,52
Basell New Resin	0,952	6,50	124,00	66,32
Basell Q 471 (Alemania)	0,952	10,00	124,56	63,35
Basell Q 471 (Iowa)	0,953	9,96	124,08	66,24
Borealis HE 1878	0,955	3,70	129,34	74,30
Borealis HE 1878 E	0,949	10,00	125,14	62,13
Borealis HE 2550	0,956	6,50	129,35	75,13
PE-RT Basell	0,947	12,40	123,53	66,12

Tabla 3. Pesos moleculares de las resinas de PE y sus distribuciones

15

Proveedor	M _w	M _n	Distribución de Peso Molecular
Basell Q 456	258.245	33.278	7,76
Basell Q 456B	244.299	56.576	4,32
Basell New Resin	146.730	16.434	8,92
Basell Q 471 (Alemania)	165.033	22.434	7,37
Basell Q 471 (Iowa)	170.760	26.288	6,826
Borealis HE 1878	228.760	24.945	9,171
Borealis HE 1878 E	186.580	34.309	5,439
Borealis HE 2550	207.212	37.133	5,587
PE-RT Basell	180.752	23.164	7,804

5 La Tabla 2 enumera las resinas de PE usadas en los ejemplos y enumera un número de propiedades de estas resinas, que incluyen densidad, índice de fluidez en estado fundido, punto de fusión y cristalinidad. La Tabla 3 indica el peso molecular y la distribución del peso molecular de las resinas de PE. El peso molecular y las distribuciones de peso molecular se determinaron usando cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 1: Inyección directa

Se realizó un ensayo para probar el concepto de la inyección directa de aditivos en la extrusora. La configuración incluyó el uso de una extrusora de doble tornillo de 27 mm, una bomba de engranajes Witte y un cabezal con diseño de araña para formar tubos de 1,27 cm (1/2"). A continuación, el tubo se reticuló mediante exposición a radiación UV. 10 La resina base de HDPE (por sus siglas en inglés), junto con el coadyuvante de procesamiento, se añadió a la extrusora a través del punto de entrada del cuello de alimentación de la extrusora. Para todos los demás aditivos, se mezcló previamente una mezcla de 4 componentes (fotoiniciador, coagente, antioxidante, estabilizador de luz de amina impedida) como un líquido homogéneo, que se inyectó directamente en la extrusora a través de un puerto de inyección en uno de los barriles de aguas arriba. La inyección directa en la extrusora no permitía la mezcla previa de estos 15 componentes con la resina de HDPE y el coadyuvante de procesamiento. La mezcla de estos 4 componentes con la resina de HDPE y el coadyuvante de procesamiento se produjo estrictamente a partir de la mezcla de los elementos dentro de la extrusora de doble tornillo.

Se realizó un experimento inicial de referencia, que implicaba la mezcla previa de todos los componentes, y la adición de esta mezcla a través del puerto del cuello de alimentación de la extrusora. La formulación del tubo fue la siguiente:

20	Materia prima	% en peso
	Resina PE: Basell Q471	97,96
	Fotoiniciador: Benzofenona	0,75
	Coagente: TAC	0,75
	Antioxidante: Irganox 1010	0,4
25	HALS: Chimassorb 944 LD	0,1
	Coadyuvante de procesamiento: FX 9613	0,05

Al realizar la prueba experimental de la inyección directa, se determinó una velocidad de alimentación de los aditivos líquidos al 2 % en peso, de modo que se pudo obtener la misma proporción de aditivos que en la prueba de referencia. La velocidad de alimentación del HDPE (por sus siglas en inglés) y del coadyuvante de procesamiento también se modificó para tener en cuenta esta adición de aditivos del 2 %, de modo que se pudiera lograr una comparación exacta entre los dos métodos de fabricación de tubos. Además de la introducción del material, todas las demás 30 condiciones de procesamiento se mantuvieron iguales para ambas pruebas. La prueba experimental se realizó durante 1 hora, tomando muestras para cubrir todo el intervalo.

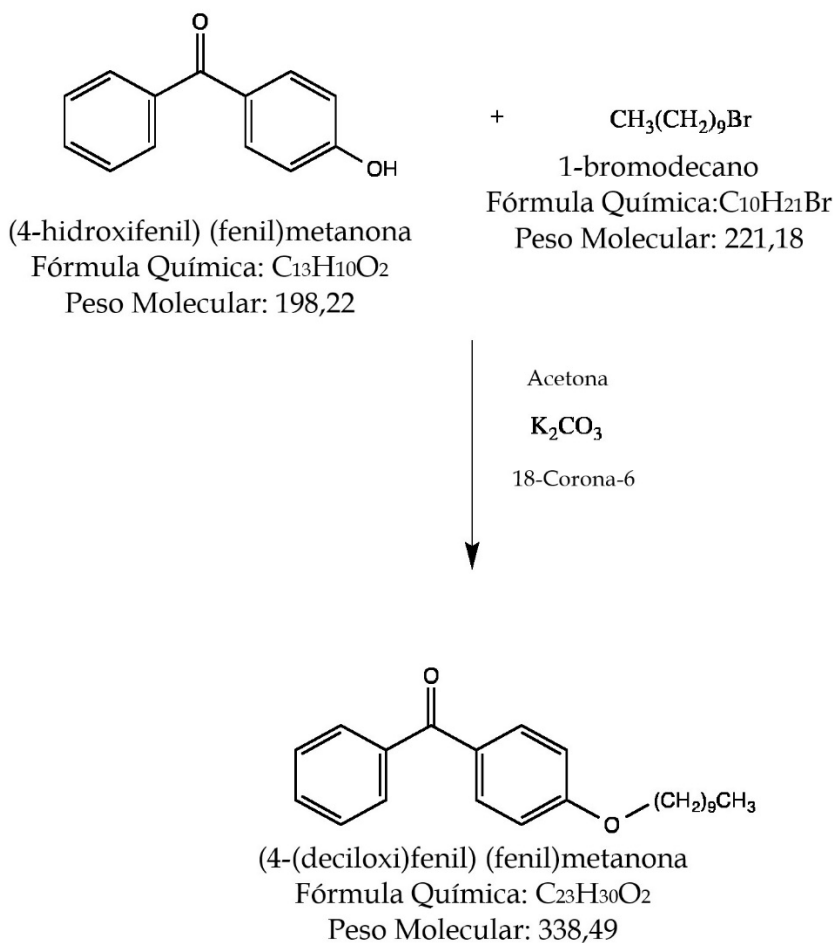
El nivel de reticulación (CCL) para las dos pruebas fue el siguiente. CCL promedio alcanzado en la prueba de referencia ~74 %. CCL promedio alcanzado en la prueba por inyección directa ~78 %. Esto representa un resultado alentador y puede ser una indicación, según los CCL dados anteriormente, de que la distribución de los aditivos es más homogénea cuando se usa la inyección directa. 35

Los valores del estallido, térmicos, y del OIT (por sus siglas en inglés) que comparaban los dos métodos de alimentación fueron muy similares, siendo los valores del OIT (por sus siglas en inglés) reales mayores para las 40 muestras experimentales frente a las de control. Esto también era una indicación de que se lograba una distribución más homogénea del estabilizador cuando se usaba la inyección directa.

Ejemplo 2: síntesis de derivados de la 4-benzofenona

El compuesto [4-(deciloxi)fenil] (fenil)metanona se sintetizó según el Esquema de Reacción 1:

Esquema de Reacción 1



Las condiciones de reacción usadas para sintetizar la [4-(deciloxi)fenil] (fenil)metanona comprendieron las siguientes etapas:

- 5 1. Se añadieron 4-hidroxibenzofenona (125 g) y acetona (500 ml) a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 1.000 ml.
2. A continuación, se añadieron carbonato de potasio (50 g) seguido de 1-bromodecano (175 ml), todos a temperatura ambiente, mientras se agitaban.
3. Se añadió una cantidad catalítica de 18-corona-6 (éter corona).
- 10 4. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 48 horas, hasta que se consumió al menos el 90 % de la 4-hidroxibenzofenona (preferiblemente el 100 %), que se puede controlar mediante la prueba de alícuotas con GC (por sus siglas en inglés) o HPLC (por sus siglas en inglés).

A continuación, el producto se aisló usando el siguiente procedimiento:

- 15 • Usar un rotavapor o equivalente para evaporar la acetona dejando una mezcla sólida que contiene el carbonato de potasio y el producto de reacción.
- Bajo agitación, añadir 500 ml de agua desionizada al matraz de fondo redondo que contiene la mezcla sólida, lo que disolverá el carbonato de potasio y precipitará la deciloxibenzofenona.
- El producto blanco sólido se filtró y se lavó con agua, seguido de metanol.
- A continuación, el producto se recrystalizó en aproximadamente 700 ml de etanol.
- 20 • El producto precipitará lentamente a temperatura ambiente, pero se puede preferir el refrigerador.
- Repetir las etapas de recrystalización hasta lograr la pureza deseada. La pureza del producto debe ser >99,9 % y la

4-hidroxibenzofenona no debe ser indetectable.

- Secar el producto en un horno de vacío.

A continuación, se confirmó la identidad del producto mediante análisis de NMR (por sus siglas en inglés) y GC/MS (por sus siglas en inglés), confirmando mediante GC/MS (por sus siglas en inglés) que el producto aislado tenía una pureza > 99,9 %.

La reacción ilustrada en el Esquema de Reacción 1 representa una versión de la clásica "síntesis de éter de Williamson". El Esquema de Reacción 1 se puede adaptar fácilmente por la persona experta para sintetizar otras 4-alcoxibenzofenonas y 4,4'-di-alcoxibenzofenonas. Por ejemplo, el uso de otros y varios halógenos-alcanos, p. ej., con diferentes longitudes de cadena de alquilo, se producirían las correspondientes 4-alcoxibenzofenonas o 4,4'-di-alcoxibenzofenonas. También es evidente que los sustituyentes en las posiciones 4 y 4', respectivamente, podrían tener diferentes longitudes de cadena y diversas composiciones moleculares fundamentales. Por ejemplo, el uso de diferentes reactivos bromados como materiales de partida daría como resultado el compuesto final con un sustituyente diferente en la posición -4. Por ejemplo, el uso de la bis(4-hidroxifenil)metanona en lugar de la (4-hidroxifenil) (fenil)metanona daría como resultado las 4,4'-di-alcoxibenzofenonas.

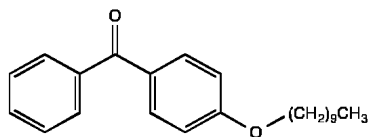
El procedimiento usado para el aislamiento y purificación del compuesto final puede diferir en función de estructuras químicas específicas. En particular, la selección de un disolvente adecuado o de una mezcla de disolventes para la recristalización dependerá de las características de solubilidad del compuesto sintetizado, como apreciará la persona experta.

Ejemplo 3: Pruebas de las benzofenonas 4-sustituidas y 4,4'-bis-sustituidas

Formulación 1

Fotoiniciador: 4-Deciloxibenzofenona (N.º CAS: 78392-97-9)

Prueba: PE = MFI 6,5; "4-Deciloxi-BP" = 0,93 %; Ricon 152 = 1,0 %; Cyasorb 3853 = 0,15 %; Irganox 1076 = 0,5 %



- $M_w = 338,49$ g/mol
- Punto de fusión = 56°C
- CCL = 76 %; Correcto

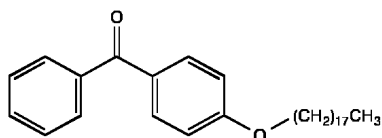
		Medido	STEL	TAC
NSF 61:	- "4-Alcoxi-BP"	Sin datos	3	3
	- "4-Alcoxi-BH"	Sin datos	3	3
	- "4-Hidroxi-BP"	7	10	10
	- "4-Hidroxi-BH"	4	10	10
	- Benceno	4	5	5

Cumplió con el requisito de la norma NSF 61.

Formulación 2

Fotoiniciador: 4-Octadeciloxibenzofenona (N.º CAS: 121191 -25-1)

Prueba: PE = MFI 6,5; "4-Octadeciloxi-BP" = 1,24 %; Ricon 152 = 1,0 %; Cyasorb 3853 = 0,15 %; Irganox 1076 = 0,5 %



ES 2 757 957 T3

- $M_w = 450,71$ g/mol
- Punto de fusión = 78°C
- CCL = 77 %; Correcto

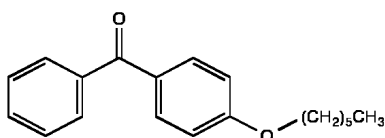
		Medido	STEL	TAC
NSF 61:	- "4-Alcoxi-BP"	Sin datos	3	3
	- "4-Alcoxi-BH"	Sin datos	3	3
	- "4-Hidroxi-BP"	4	10	10
	- "4-Hidroxi-BH"	4	10	10
	- Benceno	4	5	5

Cumplió con el requisito de la norma NSF 61.

5 Formulación 3

Fotoiniciador: 4-Hexiloxibenzofenona (N.º CAS: 33707-56-1)

Prueba: PE = MFI 6,5; "4-octadeciloxi-BP" = 1,24 %; Ricon 152 = 1,0 %; Cyasorb 3853 = 0,15 %; Irganox 1076 = 0,5 %



- 10
- $M_w = 282,38$ g/mol
 - Punto de fusión = 32°C
 - CCL = 76 %

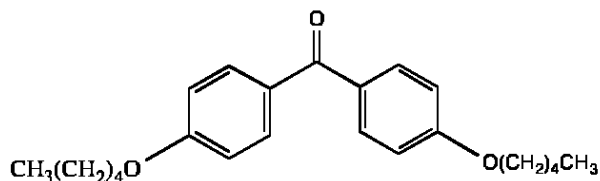
		Medido	STEL	TAC
NSF 61:	- "4-Alcoxi-BP"	11	3	3
	- "4-Alcoxi-BH"	64	3	3
	- "4-Hidroxi-BP"	3	10	10
	- "4-Hidroxi-BH"	4	10	10
	- Benceno		5	5

No cumplió con el requisito STEL y TAC de la norma NSF 61.

Formulación 4

15 Fotoiniciador: 4,4'-Di-pentiloxibenzofenona (N.º CAS: 171900-78-0)

Prueba: PE = MFI 6,5; "4,4'-Di-pentiloxi-BP" = 0,97 %; Ricon 152 = 1,0 %; Cyasorb 3853 = 0,15 %; Irganox 1076 = 0,5 %



- 20
- $M_w = 354,49$ g/mol
 - CCL = 76 %; Correcto

		Medido	STEL	TAC
NSF 61:	- "4,4'-Di-alcoxi-BP"	Sin datos	3	3

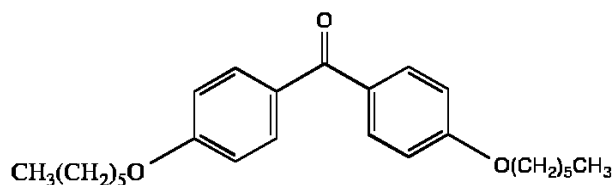
- "4,4'-Di-alcoxi-BH"	Sin datos	3	3
- "4-Hidroxi-4'-pentiloxi-BP"	8	3	3
- "4-Hidroxi-4'-pentiloxi-BH"	Sin datos	3	3
- Benceno	Sin datos	5	5

Se cree que el 4-Hidroxi-4'-pentiloxi-BP es una impureza procedente de la síntesis del fotoiniciador, que se puede eliminar antes del uso del fotoiniciador en una formulación de tubo.

Formulación 5

Fotoiniciador: 4,4'-Di-hexiloxibenzofenona (N.º CAS: 1108157-34-1)

5 Prueba: PE = MFI 6,5; "4,4'-Di-hexiloxi-BP" = 1,0 %; Ricon 152 = 1,0 %; Cyasorb 3853 = 0,15 %; Irganox 1076 = 0,5 %



- 10
- $M_w = 382,54 \text{ g/mol}$
 - Punto de fusión = 104 °C
 - CCL = 76 %; Correcto

		Medido	STEL	TAC
NSF 61:	- "4,4'-Di-alcoxi-BP"	Sin datos	3	3
	- "4,4'-Di-alcoxi-BH"	Sin datos	3	3
	- "4-Hidroxi-4'-hexiloxi-BP"	20	3	3
	- "4-Hidroxi-4'-hexiloxi-BH"	Sin datos	3	3
	- Benceno	Sin datos	5	5

Se cree que el 4-Hidroxi-4'-hexiloxi-BP es una impureza procedente de la síntesis del fotoiniciador, que se puede eliminar antes del uso del fotoiniciador en una formulación de tubo.

Ejemplo 4: Formulaciones de tubos

Formulación 1

15

Materia Prima / Compuesto Químico	N.º CAS	Mw	% Peso
PE; MFI = 6,5; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	No disponible	97,42
4-Deciloxibenzofenona (Fotoiniciador)	78392-97-9	338,49	0,93
Coagente = Polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2.900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
TOTAL			100

ES 2 757 957 T3

CCL: 76 %

Nota especial: Tubo Transparente, Sin Veladuras

4-Hidroxibenzhidrol: Norma NSF 61 en el día 17 = 4 ppb

4-Hidroxibenzofenona: 7 ppb

5 Benceno: 4 ppb

Formulación 2

Materia Prima / Compuesto Químico	N.º CAS	Mw	% Peso
PE; MFI = 6,5; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	No disponible	97,11
4-Octadeciloxibenzofenona (Fotoiniciador)	78392-97-9	450,71	1,24
Coagente = Polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2.900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
TOTAL			100

CCL: 77 %

Nota Especial: Tubo Transparente, Sin Humos

10 4-Hidroxibenzhidrol: Norma NSF 61 en el día 17 = 4 ppb

4-Hidroxibenzofenona: 4 ppb

Benceno: 4 ppb

Formulación 3

Materia Prima / Compuesto Químico	N.º CAS	Mw	% Peso
PE; MFI = 6,5; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	No disponible	97,38
4-4'-Di-pentiloxibenzofenona (Fotoiniciador)	171900-78-0	354,49	0,97
Coagente = Polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2.900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
TOTAL			100

15 CCL: 76 %

Nota Especial: Tubo Transparente, Sin Veladuras

4,4'-Di-alcoxibenzhidrol: norma NSF 61 en el día 17 = Sin datos

4,4'-Di-alcoxibenzofenona: Sin datos

4-Hidroxi-4'-pentiloxi-BP: 8

20 4-Hidroxi-4'-pentiloxi-BH: Sin datos

Benceno: Sin datos

Formulación 4

Materia Prima / Compuesto Químico	N.º CAS	Mw	% Peso
PE; MFI = 6,5; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	No disponible	97,35
4-4'-Di-hexiloxibenzofenona (Fotoiniciador)	1108157-34-1	382,54	1,0
Coagente = Polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2.900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
TOTAL			100

CCL: 76 %

5 Nota Especial: Tubo transparente, Sin Veladura

4,4'-Di-alcoxibenzhidrol: norma NSF 61 en el día 17 = Sin datos

4,4'-Di-alcoxibenzofenona: Sin datos

4-Hidroxi-4'-pentiloxi-BP: 20

4-Hidroxi-4'-pentiloxi-BH: Sin datos

10 Benceno: Sin datos

Ejemplo 5: Velocidades de línea y producción de la extrusora

Los tubos se han fabricado en una extrusora de doble tornillo corrotatorio según los métodos de la invención para varios tamaños de tubos. Velocidades de línea y producción de la extrusora ejemplares fueron las siguientes:

Tubo de 1,27 cm (½"): 30 m/min, 142 kg/h

15 Tubo de 2,54 cm (1"): 23 m/min, 348 kg/h

Tubo de 5,08 cm (2"): 6,5 m/min, 342 kg/h

Tubo de 10,16 cm (4"): 2 m/min, 350 kg/h

Estos representan un aumento de más de 10 veces en la velocidad de línea (m/min) y en la producción (kg/h) en comparación con la producción típica de un método de extrusión RAM.

20

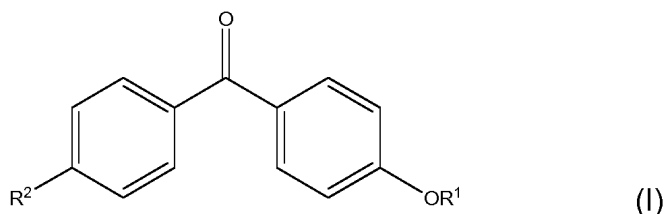
REIVINDICACIONES

1. Un tubo polimérico formado a partir de:

un polímero estructural de poliolefina; y

5 un fotoiniciador en una cantidad del 0,02 al 3 % en peso con respecto al peso total de la capa del tubo en donde está presente,

en donde el fotoiniciador es un compuesto de fórmula I:



en donde:

10 R¹ se selecciona de alquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(alquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(alquinilo C₂ - C_{24-m}), haloalquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(haloalquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(haloalquinilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴;

R² se selecciona de -H y -O-R³;

R³ se selecciona de alquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(alquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(alquinilo C₂ - C_{24-m}), haloalquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(haloalquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(haloalquinilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁵;

R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de -H y -O-R⁶;

15 R⁶ se selecciona de -H, alquilo -C₁ - C₁₈, -(CH₂)_s(alquenilo C₂ - C_{18-s}), o -(CH₂)_s(alquinilo C₂ - C_{18-s});

m es 2 - 22;

n es 1 - 12;

p es 2, 3, 4, 5 o 6;

q es 2 - 10; y

20 r es 0, 1 o 2;

s es 2 - 16;

en donde cuando R² es -H, R¹ comprende al menos 7 átomos de carbono.

2. El tubo de la reivindicación 1, en donde el polímero estructural de poliolefina se selecciona de polietileno, polipropileno, polibutileno, y cualesquiera de sus copolímeros;

25 opcionalmente en donde el polímero estructural de poliolefina se selecciona de polietileno, polipropileno, y mezclas de los mismos.

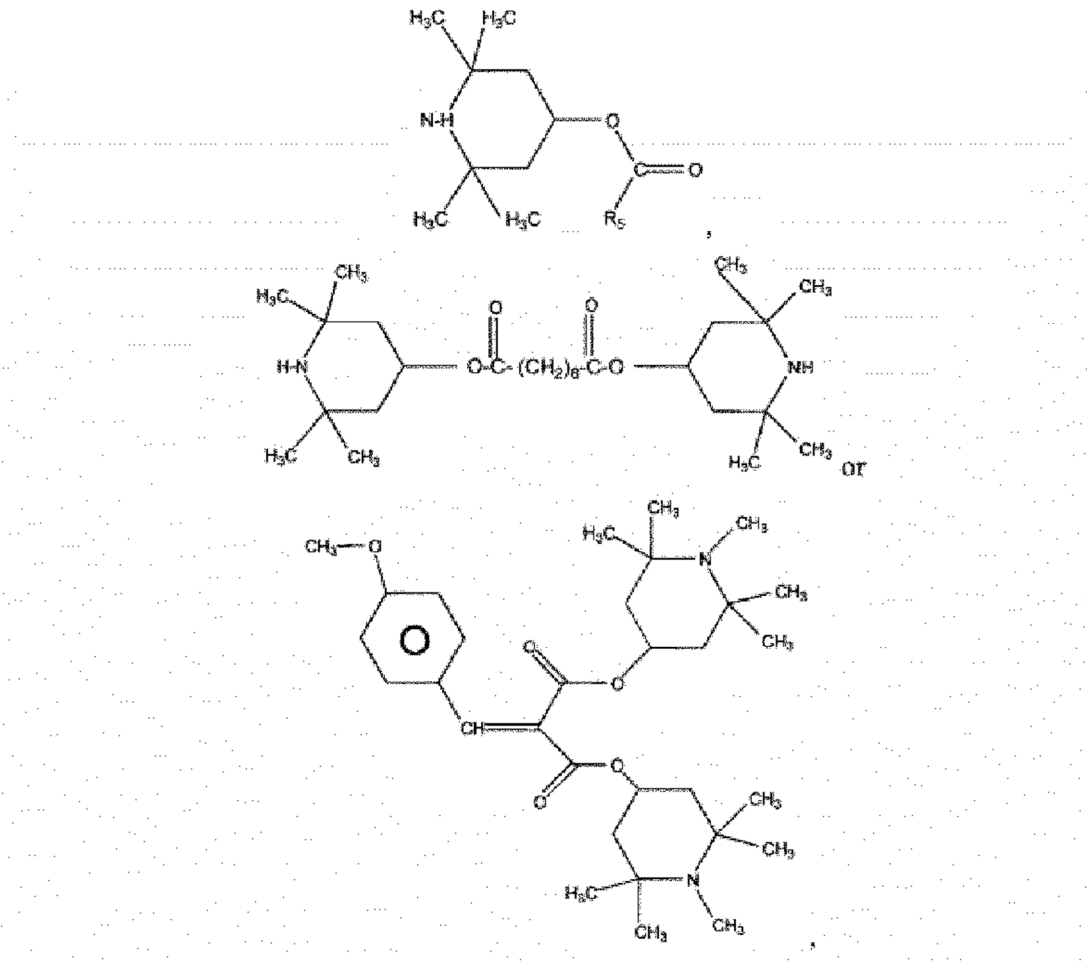
3. El tubo de la reivindicación 1 o 2, en donde R¹ es alquilo -C₄ - C₂₄, o haloalquilo -C₄ - C₂₄, en donde dicho alquilo o haloalquilo comprende opcionalmente un alquilo ramificado y/o cíclico, adicional y opcionalmente en donde R¹ es alquilo C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, o C₁₈, opcionalmente en donde dicho alquilo es un alquilo lineal; o

30 en donde R¹ es alquilo -C₈ - C₂₀, en donde dicho alquilo opcionalmente comprende un alquilo ramificado y/o cíclico, adicional y opcionalmente en donde R¹ es alquilo C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, o C₁₈, opcionalmente en donde dicho alquilo es un alquilo lineal.

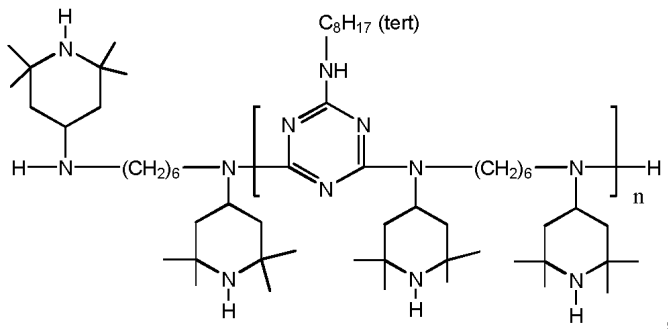
4. El tubo de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde R¹ es -(CH₂)_m(alquenilo C₂ - C_{24-m}) o -(CH₂)_m(alquinilo C₂ - C_{24-m}), en donde dicho alquenilo o alquinilo opcionalmente comprende un alquenilo o alquinilo ramificado y/o cíclico; adicional y opcionalmente el alquenilo, alquinilo, haloalquenilo o haloalquinilo comprende de 8 a 10 átomos de carbono; o

35 en donde R¹ es -(CH₂)_m(haloalquenilo C₂ - C_{24-m}) o -(CH₂)_m(haloalquinilo C₂ - C_{24-m}), en donde dicho haloalquenilo o haloalquinilo opcionalmente comprende un haloalquenilo o haloalquinilo ramificado y/o cíclico; adicional y opcionalmente en donde el alquenilo, alquinilo, haloalquenilo o haloalquinilo comprende de 8 a 10 átomos de carbono.

5. El tubo de cualquier reivindicación precedente, en donde R^2 es -H.
6. El tubo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R^2 es -O- R^3 ;
opcionalmente en donde R^3 se define según la definición de R^1 en la reivindicación 3 o en la reivindicación 4; y/o
opcionalmente en donde R^1 y R^3 son el mismo; y/o
- 5 opcionalmente en donde R^1 y R^3 son ambos alquilo C_4 , C_5 , C_6 , C_7 o C_8 .
7. El tubo de cualquier reivindicación precedente, en donde el fotoiniciador comprende al menos dos compuestos de fórmula 1; y/o
en donde el fotoiniciador está en una cantidad del 0,3 al 1,5 % en peso con respecto al peso total de la capa de tubo en la que está presente.
- 10 8. El tubo de cualquier reivindicación precedente, en donde el tubo comprende además un coagente en una cantidad del 0,02 - 10 % en peso, en donde el coagente comprende al menos un enlace doble carbono-carbono reactivo;
opcionalmente en donde el coagente comprende al menos dos enlaces dobles carbono-carbono reactivos; y/o
opcionalmente en donde el coagente se selecciona o comprende acrilatos, metacrilatos, polibutadienos, alil éteres, vinil éteres, y aceites mono o poliinsaturados; y/o
- 15 opcionalmente en donde el coagente está en una cantidad del 0,3 al 1,5 % en peso con respecto al peso total de la capa de tubo en la que está presente.
9. El tubo de la reivindicación 8, en donde el coagente comprende un oligómero o prepolímero que es un acrilato de poliuretano; o
en donde el coagente comprende al menos uno de trialilcianurato; polibutadieno opcionalmente seleccionado de polibutadieno 3000, polibutadieno 5000, polibutadieno terminado con hidroxilo, polibutadieno epoxidado y terminado con hidroxilo, diacrilato de polibutadieno; o triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA, por sus siglas en inglés); o
en donde el coagente comprende TMPTA (por sus siglas en inglés).
- 20 10. El tubo de cualquier reivindicación precedente, que comprende además un estabilizador de luz de amina impedida en una cantidad del 0,05 al 1 % en peso con respecto al peso total de la capa del tubo en la que está presente;
- 25 opcionalmente en donde el estabilizador de luz de amina impedida se selecciona de o comprende:



en donde R⁵ es un grupo alquilo -C₂-C₂₄, o



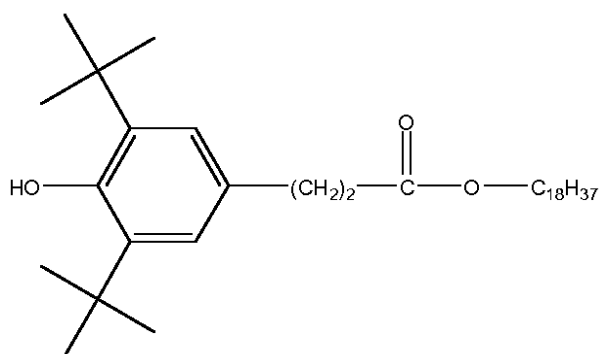
que tiene un peso molecular de 2.000 a 3.100 g/mol;

- 5 opcionalmente en donde el estabilizador de luz de amina impedida está en una cantidad del 0,05 al 0,3 % en peso con respecto al peso total de la capa de tubo en la que está presente.

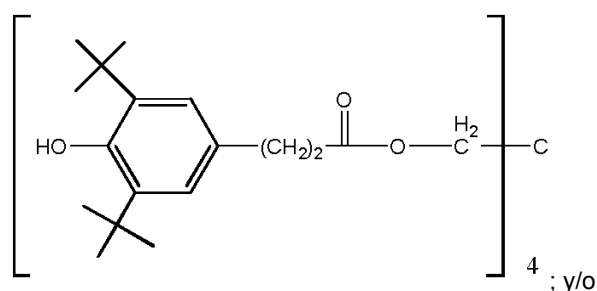
11. El tubo de cualquier reivindicación precedente, que comprende además un antioxidante en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso con respecto al peso total de la capa de tubo en la que está presente;

opcionalmente en donde el antioxidante es al menos un antioxidante fenólico; y/o

- 10 opcionalmente en donde el antioxidante comprende



y/o



opcionalmente en donde el antioxidante está en una cantidad del 0,25 al 0,75 % en peso.

- 5 12. El tubo de cualquier reivindicación precedente, en donde el tubo es un tubo de poliolefina reticulada con las características de un tubo obtenible por:

extrusión de una mezcla que comprende el polímero estructural de poliolefina y el fotoiniciador desde una extrusora de doble tornillo corrotatorio para formar un tubo extruido; y

reticular el polímero estructural irradiando el tubo extruido con radiación UV;

- 10 opcionalmente en donde la extrusión comprende hacer pasar la mezcla desde la extrusora a través de una bomba de engranajes y luego a través de un cabezal;

adicional y opcionalmente en donde el grado de reticulación está en el intervalo del 60 al 90 %, o en donde el grado de reticulación está en el intervalo de aproximadamente del 65 % al 75 %, o en donde el grado de reticulación es del 70 % al 75 %.

- 15 13. El tubo de cualquier reivindicación precedente en donde, cuando se prueba según la norma NSF 61, el nivel de residuos de los siguientes compuestos está en el nivel especificado:

benceno es menor que o igual a 5 ppb,

benzofenona es menor que o igual a 30 ppb,

benzidrol es menor que o igual a 50 ppb,

- 20 *p*-Hidroxibenzofenona es menor que o igual a 10 ppb,

p-Hidroxibenzidrol es menor que o igual a 10 ppb, y

p-Formilbenzofenona es menor que o igual a 10 ppb.

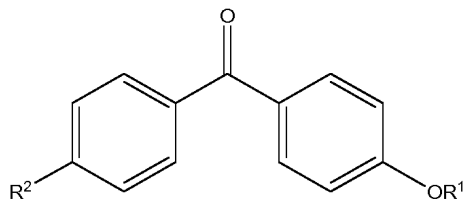
14. Un método para producir un tubo de poliolefina reticulada que comprende:

extrusión de una mezcla desde una extrusora de doble tornillo corrotatorio para formar un tubo extruido; y

- 25 reticulación de un polímero estructural de poliolefina irradiando el tubo extruido con radiación UV,

en donde la mezcla de extrusión comprende el polímero estructural de poliolefina y un fotoiniciador en una cantidad del 0,02 al 3 % en peso;

en donde el fotoiniciador es un compuesto de fórmula I:



en donde:

5 R¹ se selecciona de alquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(alquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(alquinilo C₂ - C_{24-m}), haloalquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(haloalquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(haloalquinilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴;

R² se selecciona de -H y -O-R³;

R³ se selecciona de alquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(alquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(alquinilo C₂ - C_{24-m}), haloalquilo -C₄ - C₂₄, -(CH₂)_m(haloalquenilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_m(haloalquinilo C₂ - C_{24-m}), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁵;

R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de -H y -O-R⁶;

10 R⁶ se selecciona de -H, alquilo -C₁ - C₁₈, -(CH₂)_s(alquenilo C₂ - C_{18-s}), o -(CH₂)_s(alquinilo C₂ - C_{18-s});

m es 2 - 22;

n es 1 - 12;

p es 2, 3, 4, 5 o 6;

q es 2 - 10; y

15 r es 0, 1 o 2;

s es 2 - 16;

en donde cuando R² es -H, R¹ comprende al menos 7 átomos de carbono.

15. El método de la reivindicación 14, en donde el polímero estructural de poliolefina es como se define en la reivindicación 2; y/o

20 en donde el fotoiniciador es como se define adicionalmente en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7; y/o

en donde la mezcla comprende además un coagente como se define en la reivindicación 8 o en la reivindicación 9; y/o

en donde la mezcla comprende además un estabilizador de luz de amina impedida como se define en la reivindicación 10; y/o

25 en donde la mezcla comprende además un antioxidante como se define en la reivindicación 11.

16. El método de la reivindicación 14 o de la reivindicación 15, en donde el tubo de poliolefina reticulada tiene un grado de reticulación en el intervalo del 60 al 90 %, opcionalmente en donde el grado de reticulación está en el intervalo del 65 al 80 %, además opcionalmente en donde el grado de reticulación está en el intervalo del 65 % al 75 %, o, en donde el tubo de poliolefina reticulada tiene un grado de reticulación del 70 al 75 %.

30 17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en donde la extrusión comprende hacer pasar la mezcla procedente la extrusora a través de una bomba de engranajes y luego a través de un cabezal; y/o

en donde después de irradiar, el tubo de poliolefina reticulada se calibra mediante un dispositivo de calibración; y/o

en donde la extrusión se realiza a una producción de la extrusora de más de 100 kg/h, opcionalmente de más de 200 kg/h.

35 18. El método de las reivindicaciones 14 a 17, en donde el polímero estructural de poliolefina y al menos un componente se inyectan por separado en la extrusora;

en donde el al menos un componente se selecciona de fotoiniciador y, cuando están presentes, el coagente, y/o el antioxidante fenólico, y/o el estabilizador de luz de amina impedida; y

en donde el polímero estructural de poliolefina y el al menos un componente se mezclan mediante un elemento de mezcla de la extrusora de doble tornillo;

opcionalmente en donde el al menos un componente comprende dos o más componentes;

5 además, opcionalmente en donde el al menos un componente comprende el fotoiniciador, el coagente, y el antioxidante fenólico; y/o en donde el al menos un componente comprende el fotoiniciador, el coagente, el antioxidante fenólico y el estabilizador de luz de amina impedida.

19. El uso de un fotoiniciador como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 - 7, en la producción de un tubo de poliolefina reticulada.

20. El uso de un tubo de poliolefina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para el transporte de agua;

10 opcionalmente en donde el agua es agua potable.

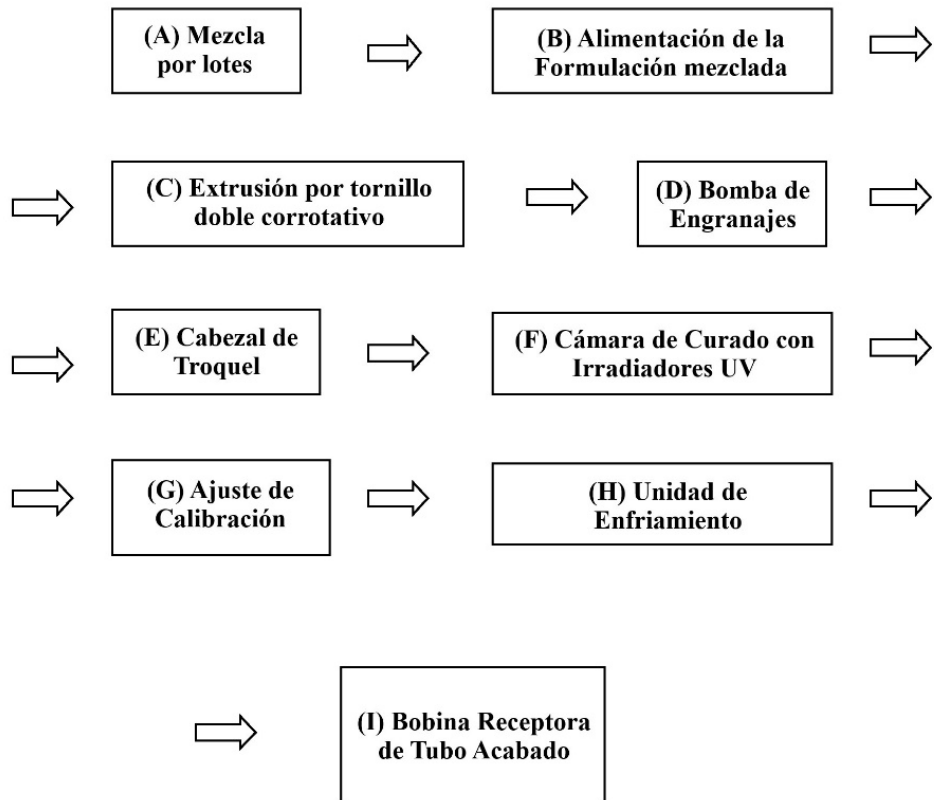


Figura 1

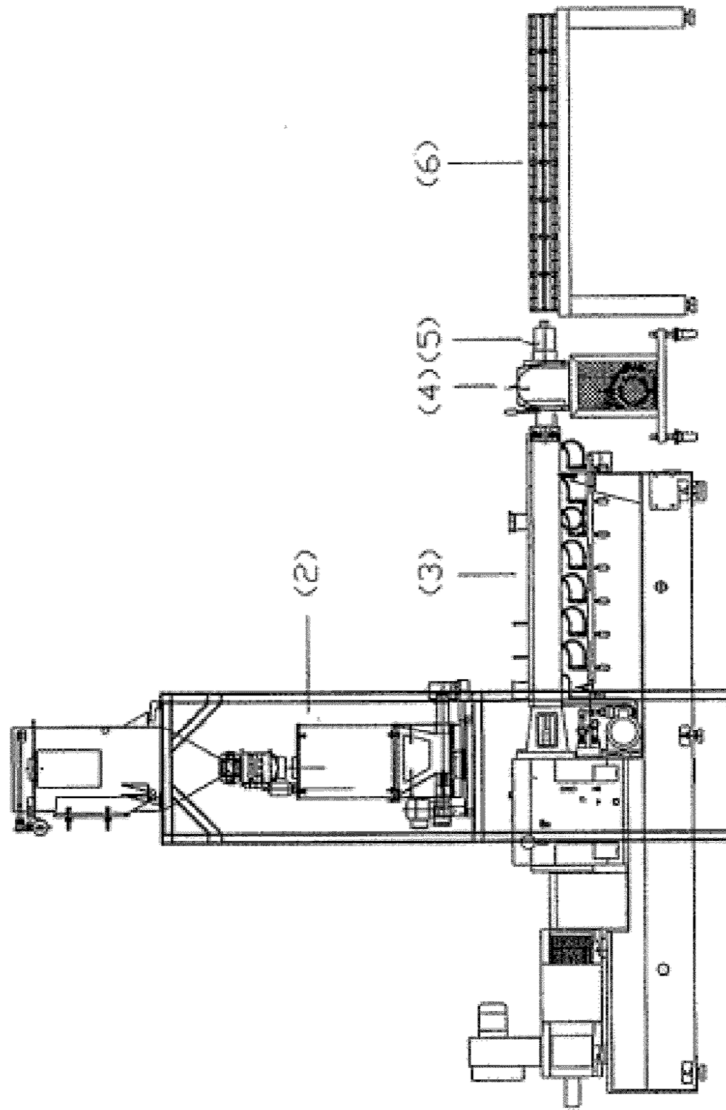


Figura 2

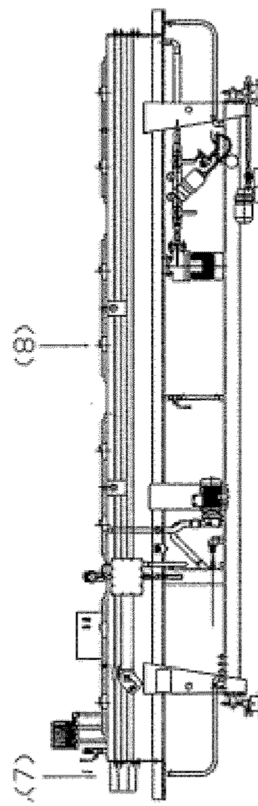
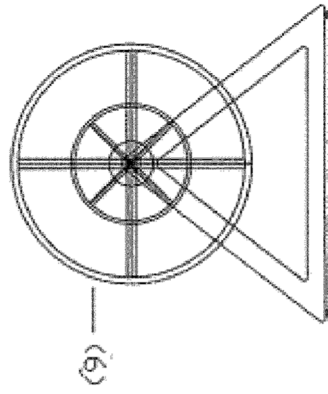


Figura 3