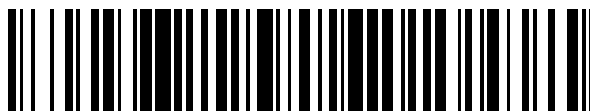


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 269**

51 Int. Cl.:

B09B 1/00	(2006.01)
C08L 23/06	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)
C08J 3/22	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2014 PCT/US2014/038714**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14197197**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2014 E 14808019 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3003586**

54 Título: **Revestimientos de geomembrana de alta temperatura y composiciones de mezcla maestra**

30 Prioridad:

05.06.2013 US 201361831526 P
06.05.2014 US 201414271011

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

09.10.2020

73 Titular/es:

SOLMAX GEOSYNTHETICS, LLC (100.0%)
19103 Gundle Road
Houston TX 77073, US

72 Inventor/es:

PRACHOONDANG, YONGYOOT y
WU, YIN

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 786 269 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

Revestimientos de geomembrana de alta temperatura y composiciones de mezcla maestra

5 **SECTOR DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a revestimientos de geomembrana y, más específicamente, a revestimientos de geomembrana preparados utilizando una resina base especial y una mezcla maestra ("master batch") especial que permite que los revestimientos de geomembrana funcionen a temperaturas elevadas, de hasta 100 °C.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

15 Las geomembranas de polietileno se han utilizado con éxito para la contención de residuos peligrosos y depósitos de agua durante más de 30 años. Sin embargo, debido a que la vida útil larga es un requisito para la mayoría de las aplicaciones, su utilización generalmente se limita a aquellas aplicaciones que funcionan a temperaturas de 60 °C o menos. A temperaturas más altas, las geomembranas están sometidas a una degradación oxidativa acelerada y fluencia, acortando de esta manera su vida útil. El mecanismo de fallo de las geomembranas se puede dividir, a grandes rasgos, en tres fases.

20 La fase 1, "fallo dúctil", se produce debido a una sobrecarga de tensión y es un fallo puramente mecánico.

La fase 2, "fallo frágil-mecánico", se produce debido a la fluencia y al agotamiento de los aditivos.

25 La fase 3, "fallo frágil-químico", se produce debido al consumo completo de aditivos; es puramente químico e independiente de la tensión. El fallo de la fase 3 es rápido.

30 Las tres fases son los factores decisivos de la vida útil de una geomembrana. La fase 1 depende del número y el entrelazamiento de las moléculas de unión. Las resinas con mayor número de moléculas de unión y más entrelazamientos tendrán un modo dúctil más largo. A temperaturas altas, las moléculas son muy activas y móviles, lo que a su vez acelera el mecanismo de fluencia. Además, la velocidad de agotamiento de los aditivos también aumenta con el aumento de la temperatura. Los efectos combinados de la fluencia y el agotamiento de los aditivos disminuyen la vida de las fases 2 y 3.

35 Por lo tanto, existe la necesidad en la técnica de geomembranas que se puedan utilizar a temperaturas elevadas, tales como las superiores a 60 °C.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

40 En un aspecto de la presente invención, se da a conocer una composición para preparar un revestimiento de geomembrana para un sistema de contención, en el que dicha composición es de: 1) una mezcla maestra; y 2) una resina base y en el que dicha composición comprende:

1) aproximadamente, el 8-10 % en peso de una composición de mezcla maestra que comprende:

45 a) de, aproximadamente, el 70 a, aproximadamente, el 80 % en peso de uno o más de un vehículo de resina de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por siglas en inglés), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) que tiene una densidad de 0,910 a 0,955 g/cm³;

50 b) de, aproximadamente el 1 a, aproximadamente, el 3 % en peso de un antioxidante primario, en el que dicho antioxidante primario comprende 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno;

55 c) de, aproximadamente el 0,1 a, aproximadamente, el 0,5 % en peso de un antioxidante secundario, en el que dicho antioxidante secundario comprende tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol;

d) opcionalmente, de, aproximadamente, el 0,1 a, aproximadamente, el 0,5 % en peso de fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo);

60 e) de, aproximadamente el 1 a, aproximadamente, el 3 % en peso de un estabilizador de UV, en el que dicho estabilizador de UV comprende un estabilizador de luz de amina impedida de alto peso molecular;

f) de, aproximadamente, el 0,1 a, aproximadamente, el 0,5 % en peso de un neutralizador de ácido; y

65 g) de, aproximadamente, el 20 a, aproximadamente, el 30 % en peso de un negro de humo, en el que dicho negro de humo es un negro de humo de horno, y en el que los porcentajes en peso suman el 100 % y están

basados en el peso total de la composición de mezcla maestra; y

- 2) de, aproximadamente, el 90 a, aproximadamente, el 92 % en peso de una composición de resina base que comprende una resina base de polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) en la que el porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de geomembrana.

Debe entenderse que la composición de la mezcla maestra por sí misma también es un aspecto de la presente invención.

En una forma de este aspecto de la presente invención de la mezcla maestra, el vehículo de resina es uno o más de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), o polietileno resistente a altas temperaturas (PERT). En otra forma de este aspecto de la presente invención de la mezcla maestra, el estabilizador de luz de amina impedida de alto peso molecular es 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina,N,N''-[1,2-etano-diil-bis[[[4,6-bis[butil-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazina-2-il]imino]-3,1-propandiilo]].

En aún otra forma de este aspecto de la presente invención de la mezcla maestra, el neutralizador ácido comprende hidrotalcita.

En otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un revestimiento de geomembrana, en el que este revestimiento de geomembrana se prepara diluyendo la composición de la presente invención (es decir, una mezcla maestra) en una resina base.

En una forma de este aspecto de la presente invención, el revestimiento de geomembrana comprende de, aproximadamente, 1.100 a, aproximadamente, 1.400 partes por millón (ppm) de dicho antioxidante primario; de, aproximadamente, 400 a, aproximadamente, 500 ppm de dicho antioxidante secundario; de, aproximadamente, 0 a, aproximadamente, 100 ppm de fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo); de, aproximadamente, 1.200 a, aproximadamente, 1.500 ppm de dicho estabilizador de UV; de, aproximadamente, 300 a, aproximadamente, 400 ppm de dicho neutralizador de ácido; y de, aproximadamente, 20.000 a, aproximadamente, 25.000 ppm de dicho negro de humo.

Otros objetivos, características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de una revisión de la memoria descriptiva completa, incluidas las reivindicaciones y los dibujos adjuntos.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA FIGURA

La figura 1 ilustra los resultados de un ensayo de tensión circunferencial de polietileno resistente a altas temperaturas (PE-RT), según la norma la norma ISO9080.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un aspecto, la presente invención da a conocer geomembranas que son resistentes al agrietamiento por tensión ambiental, tienen buenas propiedades mecánicas y, por lo tanto, pueden tener una vida útil larga a temperaturas elevadas de hasta 100 °C.

La resina base utilizada en las geomembranas de la presente invención es polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) que comprende, de manera desproporcionada, más partículas de alto peso molecular que partículas de bajo peso molecular. De este modo, es preferente que la mayoría de los comonomeros (ramificaciones laterales) también tengan un peso molecular relativamente alto.

Para producir una geomembrana, normalmente se prepara, en primer lugar, una mezcla maestra. A continuación, la mezcla maestra se puede diluir en el material de resina para producir una geomembrana. Está dentro de una habilidad de la técnica preparar un producto final (por ejemplo, una geomembrana) a partir de una mezcla maestra.

En un aspecto, la mezcla maestra de la presente invención comprende un vehículo de resina; un negro de humo; un estabilizador térmico que comprende un antioxidante primario, un estabilizador térmico secundario; y, opcionalmente, un antioxidante terciario; un estabilizador de UV; y un neutralizador de ácido.

Preferentemente, los vehículos de resina utilizados en las geomembranas de la presente invención comprenden polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE).

De manera aún más preferente, los vehículos de resina comprenden polietileno resistente a altas temperaturas (PERT).

Entre algunos ejemplos de nombres comerciales, que no constituyen limitación, de resinas PERT preferentes para los fines de la presente invención, se incluyen Dowlex[®] 2344, Dowlex[®] 2377, Dowlex[®] 2388, DGDA-2399, Intrepid[®] 2498 NT, Intrepid[®] 2499 NT (todos los productos de Dow Chemical, EE. UU.), Yuclair[®] DX800 (SK Global Chemical,

Corea del Sur), Daelim XP9000 (Daelim, Corea del Sur), Total XRT70 (Total, Francia), Hostalen 4731B (LyondellBasell, Países Bajos) y Eltex[®] TUB220-RT (Ineos, Suiza).

Se pueden utilizar también ciertas resinas que no son PERT como vehículos. Sin embargo, el revestimiento de alta temperatura que incorpora la mezcla maestra que no es PERT tiene un límite de aplicación de 90 °C. Entre algunos nombres comerciales de resinas que no son PERT preferentes, que no constituyen limitación, para los fines de la mezcla maestra de la presente invención se incluyen SABIC[®] LLDPE 0132HS00 (Saudi Basic Industries Corporation, Arabia Saudita), Martex[®] K203 (Chevron Phillips Chemical Company, Estados Unidos) y Dowlex[®] 2342M (Dow Chemical, EE. UU.).

Los vehículos de resina utilizados para la invención de mezcla maestra deberían tener una densidad de 0,910 a 0,955 g/cm³; y un índice de fluidez (MI, *melt index*, índice de fluidez) (2,16 kg) menor o igual a 1 dg/min.

El estabilizador térmico utilizado en las composiciones de la invención comprende un antioxidante primario, un estabilizador térmico secundario; y, opcionalmente, un antioxidante terciario.

El antioxidante primario se utiliza para la estabilización a largo plazo y comprende 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxibencil)benzeno, No. CAS 1709-70-2. Entre algunos ejemplos de nombres comerciales del antioxidante primario, que no constituyen limitación, se incluyen Irganox 1330 (BASF, Alemania) Ethanox 330 (Albemarle Corporation, EE. UU.), BNX 1330 (Mayzo, EE. UU.), Songnox 1330 (Songwon, Corea del Sur) y otros.

El antioxidante secundario utilizado en las composiciones de la presente invención es un antioxidante fenólico impedido llamado tetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol, CAS No. 6683-19-8. Entre algunos ejemplos de nombres comerciales del antioxidante secundario, que no constituyen limitación, se incluyen Irganox 1010 (BASF, Alemania), BNX 1010 (Mayzo, EE. UU.), Songnox 1010 (Songwon, Corea del Sur) y otros.

El antioxidante terciario que se puede utilizar, opcionalmente, en las composiciones de la presente invención es un organofosfito. En un aspecto, este organofosfito es fosfito de tris(2,4-di-*tert*-butilfenilo), CAS No. 31570-04-4. Entre algunos ejemplos de nombres comerciales del antioxidante terciario, que no constituyen limitación, se incluyen Irgafos 168 (BASF, Alemania), Benefos[®] 1680 (Mayzo, EE. UU.), Songnox 1680 (Songwon, Corea del Sur) y otros.

El estabilizador de UV utilizado en las composiciones de la presente invención comprende un estabilizador de luz de amina impedida de alto peso molecular (HALS, *hindered amine light stabilizer*, estabilizador de luz de amina impedida de alto peso molecular). En un aspecto, este HALS es 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina,N,N"-[1,2-etano-diil-bis[[[4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazina-2-il]imino]-3,1-propanodiolo]]. Entre algunos ejemplos de nombres comerciales del estabilizador de UV, que no constituyen limitación, se incluyen Chimassorb 119 (BASF, Alemania), Sabo[®] Stab UV 119 (Sabo S.p.A, Italia), Lowilite[®] 19 (Chemtura, EE. UU.) y otros.

El neutralizador de ácido utilizado en las composiciones de la presente invención comprende hidrotalcita, No. CAS 11097-59-9. Entre algunos ejemplos de nombres comerciales del neutralizador de ácido, que no constituyen limitación, se incluyen DHT-4A (Kisuma Chemicals, Países Bajos), DHT-4V (Kisuma Chemicals, Países Bajos), Hycite[®] 713 (Telko, Finlandia) y otros.

El negro de humo utilizado en las composiciones de la presente invención tiene un tamaño de partícula menor o igual que un tamaño de partícula de negro de humo N660. Entre algunos ejemplos de nombres comerciales del negro de humo, que no constituyen limitación, se incluyen Arosperse 5 (Orion Engineered Carbons, EE. UU.), Raven[®] 880 Ultra (Columbian Chemicals, EE. UU.), Black Pearls[®] 4060 (Cabot Corporation, EE. UU.) y otros.

En un aspecto de la presente invención, se da a conocer una composición para preparar un revestimiento de geomembrana para un sistema de contención, en el que dicha composición es de: 1) una mezcla maestra; y 2) una resina base y en el que dicha composición comprende:

1) aproximadamente, el 8-10 % en peso de una composición de mezcla maestra que comprende:

a) de, aproximadamente, el 70 a, aproximadamente, el 80 % en peso de uno o más de un vehículo de resina de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) que tiene una densidad de 0,910 a 0,955 g/cm³;

b) de, aproximadamente el 1 a, aproximadamente, el 3 % en peso de un antioxidante primario, en el que dicho antioxidante primario comprende 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxibencil)benzeno;

c) de, aproximadamente el 0,1 a, aproximadamente, el 0,5 % en peso de un antioxidante secundario, en el que dicho antioxidante secundario comprende tetrakis(3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol;

d) opcionalmente, de aproximadamente el 0,1 a, aproximadamente, el 0,5 % en peso de fosfito de

tris(2,4-di-terc-butilfenilo);

e) de, aproximadamente el 1 a, aproximadamente, el 3 % en peso de un estabilizador de UV, en el que dicho estabilizador de UV comprende un estabilizador de luz de amina impedida de alto peso molecular;

f) de, aproximadamente, el 0,1 a, aproximadamente, el 0,5 % en peso de un neutralizador de ácido; y

g) de, aproximadamente, el 20 a, aproximadamente, el 30 % en peso de un negro de humo, en el que dicho negro de humo es un negro de humo de horno, y en el que los porcentajes en peso suman el 100 % y están basados en el peso total de la composición de mezcla maestra; y

2) de, aproximadamente, el 90 a, aproximadamente, el 92 % en peso de una composición de resina base que comprende una resina base de polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) en la que el porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de geomembrana.

Debe entenderse que la composición de la mezcla maestra por sí misma también es un aspecto de la presente invención.

En una forma de este aspecto de la invención de la mezcla maestra, el vehículo de resina es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno resistente a altas temperaturas (PERT). Aún en otra forma de este aspecto de la invención de la mezcla maestra, el neutralizador de ácido comprende hidrotalcita.

En otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un revestimiento de geomembrana, en el que este revestimiento de geomembrana se prepara diluyendo la composición de la presente invención (es decir, una mezcla maestra) en una resina base.

En una forma de este aspecto de la presente invención, el revestimiento de geomembrana comprende de, aproximadamente, 1.100 a, aproximadamente, 1.400 ppm de dicho antioxidante primario; de, aproximadamente, 400 a, aproximadamente, 500 ppm de dicho antioxidante secundario; de, aproximadamente, 0 a, aproximadamente, 100ppm de fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo); de, aproximadamente, 1.200 a, aproximadamente, 1.500 ppm de dicho estabilizador de UV; de, aproximadamente, 300 a, aproximadamente, 400 ppm de dicho neutralizador de ácido; y de, aproximadamente, 20.000 a, aproximadamente, 25.000 ppm de dicho negro de humo.

La cantidad total del antioxidante primario, el antioxidante secundario, el fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), el estabilizador de UV y el neutralizador de ácido está, preferentemente, entre, aproximadamente, 3.000 y 3.800 ppm.

Las geomembranas de la presente invención se pueden utilizar para diversos fines conocidos por los técnicos en la materia. Entre estos propósitos se incluyen, sin que constituyan limitación, revestimientos de vertederos, contenciones de agua caliente, almacenamiento subterráneo de energía térmica, minas de plataformas de lixiviación en pilas, descargas de fluidos industriales y similares. Esta lista anterior de posibles utilidades no constituye limitación y no pretende de ninguna manera limitar la aplicabilidad de las composiciones dadas a conocer.

Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no pretenden limitar la presente invención de ninguna manera.

Ejemplos de la invención

Ejemplo 1

Mezcla maestra de la invención y composición de geomembrana

La tabla 1 enumera los ingredientes de una de las composiciones de la presente invención (un ejemplo de una mezcla maestra).

Tabla 1

Fórmula de mezcla maestra	%
Vehículo Dowlex [®] 2344	71,45
Carbon Black N330	25,00
Irganox 1330	1,40
Chimassorb 119	1,50
Irganox B225 (mezcla 1:1 de Irganox 1010 e Irgafos 168)	0,25
Hidrotalcita DHT 4A	0,40
Total	100

La tabla 2 enumera los ingredientes de una de las composiciones de la presente invención (un ejemplo de una geomembrana).

Tabla 2

Fórmula de geomembrana	%
Resina base de polietileno resistente a altas temperaturas (PERT)	91,5
Mezcla maestra de la invención	8,5
Total	100

5

Ejemplo 2

Ensayo de envejecimiento en horno

10 El propósito de este experimento fue determinar cómo las composiciones de la presente invención manejan el calor y determinar su durabilidad.

Condiciones experimentales

15 En primer lugar, se prepararon dos geomembranas de la presente invención: 1) una se preparó a partir de la misma composición de mezcla maestra de la tabla 1 y 2) la otra se preparó a partir de la composición de geomembrana de la tabla 2 pero con una resina base diferente. Estas dos geomembranas de la presente invención se nombran por su resina de base, como geomembrana de temperatura elevada Dowlex® 2344 (GMRT 1) y geomembrana de temperatura elevada Dowlex® 2377 (GMRT 2).

20

En segundo lugar, se produjeron dos geomembranas comparativas a partir de las mismas resinas base PERT, pero de la mezcla maestra del proveedor estándar (SSMB, *standard supplier masterbatch*, mezcla maestra del proveedor estándar) (mezcla maestra convencional) utilizada para la preparación de geomembranas convencionales.

25 A continuación, se analizó el tiempo de inducción oxidativa (OIT, *oxidative induction time*, tiempo de inducción oxidativa) y el OIT de alta presión (HPOIT, *high pressure oxidative induction time*, tiempo de inducción oxidativa de alta presión) de las muestras de geomembrana de la presente invención y las comparativas. El OIT se ensayó según la norma ASTM D3895, mientras que el HPOIT se realizó según la norma ASTM D5885.

30 Se incubaron dos geomembranas comparativas en un horno de circulación de aire a 85 °C durante 90 días según la norma ASTM D5721. Las geomembranas GSE de alta temperatura se incubaron en las mismas condiciones ambientales durante 1 año. Los ensayos de OIT/HPOIT se realizaron después del envejecimiento en horno. El porcentaje retenido de OIT y HPOIT mostró que las geomembranas de la presente invención tenían una retención aceptable después de 1 año de incubación, mientras que las geomembranas comparativas fallaron en los 90 días de incubación.

35

Los resultados del ensayo se muestran de la tabla 3 a la tabla 6.

Tabla 3, GMRT 1/envejecimiento en horno a 85 °C

Condiciones de ensayo	Línea de base	Después de 90 días	% Retenido	Después de 375 días	% Retenido
Geomembrana de temperatura elevada Dowlex® 2344 (GMRT 1)					
150 °C, presión de oxígeno 3 MPa (500 psi) (OIT-minuto)	987	813	82 %	901	92 %
200 °C, presión de oxígeno atmosférica (OIT-minuto)	201	184	91 %	90	45 %

40

Tabla 4, GMRT 2/Envejecimiento en horno a 85 °C

Condiciones de ensayo	Línea de base	Después de 90 días	% Retenido	Después de 375 días	% Retenido
Geomembrana de temperatura elevada Dowlex® 2377 (GMRT 2)					
150 °C, presión de oxígeno 3 MPa (500 psi) (OIT-minuto)	846	755	89 %	811	95 %
200 °C, presión de oxígeno atmosférica (OIT-minuto)	187	187	100 %	93	50 %

Tabla 5, formulación convencional de Dowlex® 2344/envejecimiento en horno a 85 °C

Condiciones de ensayo	Línea de base	Después de 60 días	% Retenido
Geomembrana comparativa basada en Dowlex® 2344			
150 °C, presión de oxígeno 3 MPa (500 psi) (HP OIT--minuto)	315	216	69 %
200 °C, presión de oxígeno atmosférica (OIT-minuto)	116	82	71 %

Tabla 6, formulación convencional de Dowlex® 2377/envejecimiento en horno a 85 °C

Condiciones de ensayo	Línea de base	Después de 60 días	% Retenido
Geomembrana comparativa basada en Dowlex® 2377			
200 °C, presión de oxígeno atmosférica (OIT-minuto)	120	88	73 %

5 Las especificaciones estándar de la industria para el rendimiento de la geomembrana en un ensayo de envejecimiento en horno se enumeran en la norma GRI GM13. Los requisitos de durabilidad de esta norma requieren una proporción de retención del 80 % de HP OIT y una proporción de retención del 55 % de OIT después de 90 días de exposición al horno. Estos resultados muestran que las composiciones GMRT1 y GMRT2 de la presente invención, manejan bien el calor y eran duraderas, mientras que las composiciones comparativas fallaron en el HP OIT dentro de los 90 días de incubación, y no pudieron competir con las composiciones de la presente invención en retención de OIT.

Ejemplo 3

15 **Ensayo de resistencia frente a los rayos UV**

El propósito de este experimento fue determinar la resistencia de las composiciones de la presente invención frente a los rayos UV.

20 Condiciones experimentales

25 Las muestras de geomembrana de la presente invención y comparativas descritas en el ejemplo 2 se sometieron a exposición a UV en QUV con el ciclo de 75 °C durante 20 horas de UV, 60 °C durante 4 horas de condensación y con una irradiación de 0,72 W/m².nm (± 10 %) a 340 nm. La irradiación UV de 295 nanómetros a 400 nanómetros es de 39W/m²(±10 %). Se analizó la OIT retenida de las muestras expuestas. Se considera aceptable la retención del 50 % después de 5.000 horas de exposición a los rayos UV. Los resultados del ensayo se muestran en la tabla 7 y la tabla 8.

Tabla 7, GMRT 1, exposición a UV

Condiciones de ensayo	Línea de base	Después de 1220 horas de exposición a UV	Después de 6360 horas de exposición a UV
Geomembrana de temperatura elevada Dowlex® 2344 (GMRT 1)			
150 °C, presión de oxígeno 3 MPa (500 psi), (OIT-minuto)	987	866 (87 % retenido)	693 (70 % retenido)

30

Tabla 8, GMRT 2, Exposición a UV

Condiciones de ensayo	Línea de base	Después de 1.642 horas de exposición a UV	Después de 63.82 horas de exposición a UV
Geomembrana de temperatura elevada Dowlex® 2377 (GMRT 2)			
150 °C, presión de oxígeno 3 MPa (500 psi), (OIT-minuto)	846	783 (92 % retenido)	694 (82 % retenido)

35 Las especificaciones estándar de la industria para el rendimiento de la geomembrana en el ensayo de envejecimiento UV están enumeradas en la norma GRI GM13. Los requisitos de durabilidad de esta norma requieren una proporción de retención del 50 % de HP OIT después de una exposición a 1600 UV. Estos resultados muestran que las composiciones de la presente invención son resistentes a la exposición frente a los rayos UV.

Ejemplo 4

40 **Rendimiento mecánico/resistencia a la fluencia**

El propósito de este experimento fue determinar el rendimiento mecánico/resistencia a la fluencia de las composiciones de la presente invención.

Condiciones experimentales

Las muestras GMRT 1 y GMRT 2 se analizaron para determinar la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental mediante un procedimiento de carga de tracción constante con entalladura de punto único (SP-NCTL, *single point notched constant tensile load*, carga de tracción constante con entalladura de punto único), según la norma ASTM D5397 (modificada) a una tensión de tracción de 3,4 MPa(500 psi) en una solución del 10 % en peso de Igepal CA-720 y agua a 80 °C. El tiempo de fallo de 500 horas o más es aceptable. Los resultados del ensayo se muestran en la tabla 9.

Tabla 9, GMRT 1 y GMRT 2 en solución al 10 % en peso de Igepal CA-720 en agua

Muestra de geomembrana	Temperatura °C	Tensión de tracción, MPa (psi)	Tiempo de fallo, hora
Geomembrana de temperatura elevada Dowlex [®] 2344 (GMRT 1)	80	3,4 (500)	≥ 500
Geomembrana de temperatura elevada Dowlex [®] 2377 (GMRT 2)	80	3,4 (500)	≥ 500

Las especificaciones estándar de la industria para el rendimiento de la geomembrana en el ensayo de envejecimiento en horno se enumeran en la norma GRI GM13. Los requisitos de resistencia a la fluencia de esta norma requieren, como mínimo, 300 horas de ensayo a 50 °C. Estos resultados muestran que las composiciones de la presente invención tienen una fuerte resistencia a la fluencia.

Ejemplo 5

Rendimiento mecánico/integridad del estado sólido

El propósito de este experimento fue determinar el rendimiento mecánico/integridad del estado sólido de las composiciones de la presente invención.

Condiciones experimentales

Las muestras GMRT 1 y GMRT 2 se analizaron para determinar las propiedades de tracción, según la norma ISO 527-1, 2. El módulo de Young de 35 MPa, el límite elástico de tracción de 4 MPa y el alargamiento de rotura por tracción del 400 % se eligen arbitrariamente como valores mínimos para asegurar la integridad de las propiedades de estado sólido de la geomembrana a una temperatura elevada. Los resultados se muestran en la tabla 10 y la tabla 11.

Tabla 10, propiedades de tracción, GMRT 1

Temperatura de ensayo (°C)	Módulo de Young MPa (ksi)	Límite elástico MPa (psi)	Alargamiento de rotura (%)
60	130 (19)	11 (1.600)	≥ 400
80	75 (10)	7 (1.000)	≥ 400
100	38 (5,5)	5 (700)	≥ 400

Tabla 11, propiedades de tracción, GMRT 2

Temperatura de ensayo (°C)	Módulo de Young MPa (ksi)	Límite elástico MPa (psi)	Alargamiento de rotura (%)
60	175 (25)	13 (1.900)	≥ 400
80	90 (13)	9 (1.300)	≥ 400
100	50 (7,2)	6 (850)	≥ 400

Estos resultados muestran que las composiciones de la presente invención tienen buenas propiedades de estado sólido.

Además, diversos resultados de ensayos de la resina de PE-RT y sobre las composiciones de geomembrana de la presente invención ilustran adicionalmente la idoneidad de las composiciones de geomembrana, según la presente invención.

La resina de PE-RT (polietileno resistente a altas temperaturas) utilizada como resina base para el revestimiento de alta temperatura tiene una historia de servicio exitoso en el sector para aplicaciones de tuberías de presión a alta temperatura. La figura 1 ilustra los resultados de un ensayo de tensión circunferencial (“hoop stress test”) USO9080 de PE-RT. Dicho ensayo de tensión del aro es un procedimiento de ensayo típico para evaluar la resistencia a la fluencia de las tuberías de presión, y proporciona un procedimiento de extrapolación de análisis de regresión lineal para estimar la vida útil de una resina en forma de tubería. En la figura 1, se realizó el ensayo de tensión circunferencial de PERT a cuatro temperaturas: 20, 80, 95 y 110 °C. A una temperatura de ensayo de 110 °C, no se observó fallo por fluencia después de 10.000 horas (más de 1 año) de ensayo. Mediante el procedimiento de

extrapolación, se determina que la resina tiene más de 25 años de resistencia a la fluencia a 80 °C.

Además, los ensayos de envejecimiento también han demostrado excelentes propiedades de envejecimiento, con una excelente retención de antioxidantes a temperaturas elevadas y una excelente protección frente a los rayos UV, tal como se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados del ensayo de envejecimiento del revestimiento de alta temperatura vs. norma de la industria

Propiedad	GRI GM13	Revestimiento de alta temperatura GSE
¹ Tiempo de inducción oxidante a alta presión (HPOIT)	400 min	≥ 700 min
<u>Envejecimiento en horno</u>		
^{1,2} HPOIT retenido después de 90 días, exposición a 85 °C	80 %	≥ 85 %
^{1,2} HPOIT retenido después de 90 días, exposición a 100 °C	-	≥ 80 %
^{1,2} HPOIT retenido después de 1 año, exposición a 85 °C	-	≥ 80 %
<u>Envejecimiento UV</u>		
^{1,3} HPOIT retenido después de 1.600 horas Exposición QUV	50 %	≥ 70 %
^{1,3} HPOIT retenido después de 6.000 horas Exposición QUV	-	≥ 60 %
¹ procedimiento de ensayo de OIT a alta presión según la norma ASTM D5885		
² procedimiento de envejecimiento en horno según la norma ASTM D5721		
³ procedimiento de exposición a UV según la norma ASTM D7238		

Condiciones de exposición a UV:

Según GRI GM13, norma ASTM D7238

Ciclo de exposición: 20 horas de ciclo de UV a 75 °C seguido de 4 horas de condensación a 60 °C

Lámpara UV: UVA-340

Nivel de irradiación: 0,72 W/(m².nm) a 340 nm

Las propiedades de tracción de los revestimientos de alta temperatura se muestran en la tabla 13 y 14. La tabla 13 compara las propiedades de tracción a temperatura ambiente de los revestimientos de alta temperatura (60 mil) frente a la norma de la industria (GRI GM13) según la norma ASTM D6693, y la tabla 14 (discutida a continuación) muestra las propiedades de tracción ventajosas a altas temperaturas de los revestimientos de alta temperatura de la presente invención (60 mil) según la norma ISO 527.

Tabla 13. Propiedades de tracción del revestimiento de alta temperatura frente a la norma de la industria

Propiedades de tracción @ temperatura ambiente 23 °C	GRI GM13	Revestimiento de alta temperatura GSE
Límite elástico (psi)	126	140
Alargamiento en el límite elástico (%)	12	15
Tensión de rotura (psi)	228	300
Alargamiento de rotura (%)	700	700

Habitualmente, un valor inicial mayor de límite elástico/tensión de rotura a temperatura ambiente comporta un nivel de resistencia superior a temperaturas elevadas.

Aún de manera opcional, una geomembrana que satisfaga los siguientes criterios funcionará bien como barrera sólida al asegurar la integridad de sus propiedades de estado sólido a una temperatura elevada:

I. Límite elástico ≥ 4Mpa (580 psi);

II Módulo elástico ≥ 35Mpa (5.000 psi);

III. Alargamiento de rotura por tracción ≥ 400 %

Tal como se muestra en la tabla 14, el revestimiento de alta temperatura supera dichas resistencias a la tracción deseables. El módulo elástico, también conocido como módulo de tracción, es una medida de la rigidez de los materiales. Junto con el límite elástico y el alargamiento de rotura por tracción, indica la integridad mecánica de la geomembrana a la temperatura de ensayo. Por ejemplo, el módulo elástico del revestimiento de alta temperatura a 100 °C es superior a 38 MPa (5.500 psi). Este valor es comparable a los de las membranas para cubiertas de VLDPE y TPO a temperatura ambiente.

Tabla 14. Propiedades de tracción del revestimiento de alta temperatura a temperatura elevada

Temperatura de ensayo °C	Límite elástico MPa (psi)	Alargamiento de rotura (%)	Módulo elástico MPa (psi)
40	≥ 16 (2.320)	≥ 400*	≥ 270 (39.000)
60	≥ 11 (1.600)	≥ 400*	≥ 130 (19.000)
80	≥ 7 (1.000)	≥ 400*	≥ 75 (10.000)
100	≥ 5 (700)	≥ 400*	≥ 38 (5.500)

* Debido a la configuración del marco de ensayo y la temperatura de la cámara, la tensión máxima que se pudo medir estuvo limitada al 400 %.

5 La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental también se ilustra mediante el ensayo de carga de tracción constante con entalladura (NCTL) según la norma ASTM D5397. Tal como se muestra en la tabla 15, aunque la temperatura de ensayo estándar de NCTL es de 50 °C, incluso a una temperatura de ensayo elevada de 80 °C, no se observó ningún fallo después de 1.000 horas de ensayo.

Tabla 15. Ensayo de carga de temperatura constante con entalladura del revestimiento de alta temperatura a temperaturas elevadas

Propiedad	GRI GM13	Revestimiento de alta temperatura GSE
NCTL @ 50 °C	300 h	≥ 2.000 h
NCTL @ 80 °C	-	≥ 1.000 h

10

REIVINDICACIONES

1. Composición para preparar un revestimiento de geomembrana para un sistema de contención, en el que dicha composición es de: 1) una mezcla maestra; y 2) una resina base y en la que dicha composición comprende:

i) el 8-10 % en peso de una composición de mezcla maestra que comprende:

a) del 70 % al 80 % en peso de un vehículo de resina de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) que tiene una densidad de 0,910 a 0,955 g/cm³;

b) del 1 al 3 % en peso de un antioxidante primario, en el que dicho antioxidante primario comprende 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno;

c) del 0,1 al 0,5 % en peso de un antioxidante secundario, en el que dicho antioxidante secundario comprende tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol;

d) opcionalmente, del 0,1 al 0,5 % en peso de fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo);

e) del 1 al 3 % en peso de un estabilizador de UV, en el que dicho estabilizador de UV comprende un estabilizador de luz de amina impedida de alto peso molecular;

f) del 0,1 al 0,5 % en peso de un neutralizador de ácido; y

g) del 20 al 30 % en peso de un negro de humo, en el que dicho negro de humo es un negro de humo de horno, y en el que los porcentajes en peso suman el 100 % y están basados en el peso total de la composición de mezcla maestra; y

ii) del 90 al 92 % en peso de una composición de resina base que comprende una resina base de polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) en la que el porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de geomembrana.

2. Composición, según la reivindicación 1, en la que dicho vehículo de resina de la mezcla maestra es LLDPE, MDPE, HDPE o polietileno resistente a altas temperaturas (PERT).

3. Composición, según la reivindicación 1, en la que dicho estabilizador de luz de amina impedida de alto peso molecular es 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina,N,N''-[1,2-etano-diil-bis[[[4,6-bis[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazina-2-il]imino]-3,1-propanodiilo]].

4. Composición, según la reivindicación 1, en el que dicho neutralizador de ácido es hidrotalcita.

5. Revestimiento de geomembrana producido con la composición, según la reivindicación 1, en el que dicho revestimiento de geomembrana tiene un rendimiento de envejecimiento en horno durante 1 año de incubación a 85 °C, según la norma ASTM D5721, tal que se retiene el 90 % del valor de OIT a alta presión, según la norma ASTM D5885.

6. Revestimiento de geomembrana producido con la composición, según la reivindicación 1, en el que dicho revestimiento de geomembrana tiene un rendimiento de envejecimiento frente a los rayos UV, durante 1 año de exposición a los rayos UV, tal que se retiene el 70 % del valor de OIT a alta presión, según la norma ASTM D5885.

7. Revestimiento de geomembrana producido con la composición, según la reivindicación 1, en el que dicho revestimiento de geomembrana tiene una resistencia a la fluencia, según la norma ASTM D 5397 modificada, tal que no se produce ningún fallo dentro de las 500 horas de ensayo a 80 °C.

8. Revestimiento de geomembrana, según la reivindicación 1, en el que dicho revestimiento de geomembrana tiene propiedades de estado sólido adecuadas a 100 °C, tales como un módulo de Young, como mínimo, de 38MPa, según la norma ISO 527-1,2.

9. Composición de mezcla maestra que comprende

a) del 70 al 80 % en peso de un vehículo de resina de polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) que tiene una densidad de 0,910 a 0,955 g/cm³;

b) del 1 al 3 % en peso de un antioxidante primario, en el que dicho antioxidante primario comprende 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno;

c) del 0,1 al 0,5 % en peso de un antioxidante secundario, en el que dicho antioxidante secundario comprende tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol;

d) opcionalmente, del 0,1 al 0,5 % en peso de fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo);

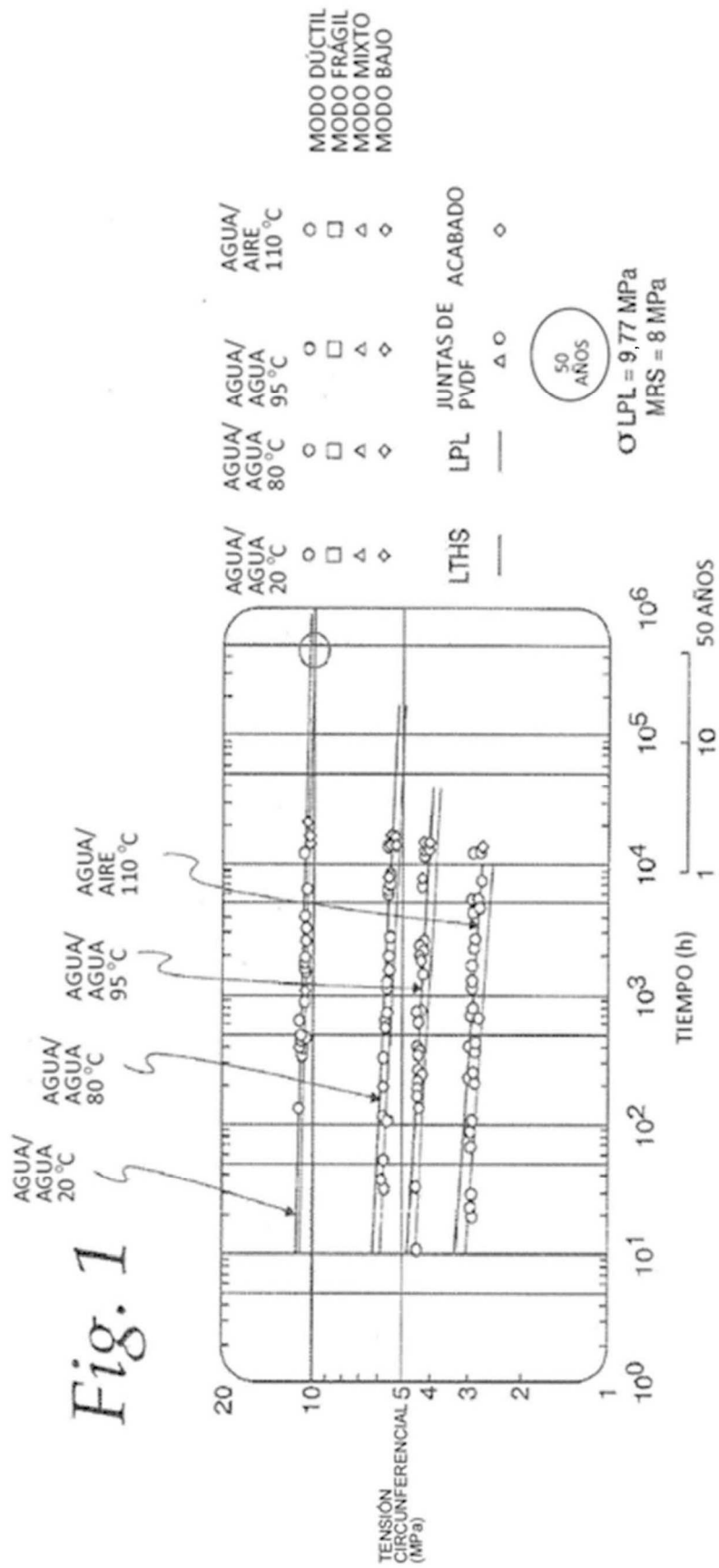
e) del 1 al 3 % en peso de un estabilizador de UV, en el que dicho estabilizador de UV comprende un estabilizador de luz de amina impedida de alto peso molecular;

f) del 0,1 al 0,5 % en peso de un neutralizador de ácido; y

g) del 20 al 30 % en peso de un negro de humo, en el que dicho negro de humo es un negro de humo de horno, y en el que los porcentajes en peso suman el 100 % y están basados en el peso total de la composición de

mezcla maestra.

- 5 10. Revestimiento de geomembrana preparado diluyendo la composición de mezcla maestra, según la reivindicación 9, en una composición de resina base que comprende polietileno resistente a altas temperaturas (PERT).
- 10 11. Revestimiento de geomembrana, según la reivindicación 10, en el que dicho revestimiento de geomembrana comprende de 1.100 a 1.400 ppm de dicho antioxidante primario; de 400 a 500 ppm de dicho antioxidante secundario; de 0 a 100ppm de fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo); de 1.200 a 1.500 ppm de dicho estabilizador de UV; de 300 a 400 ppm de dicho neutralizador de ácido; y de 20.000 a 25.000 ppm de dicho negro de humo.
- 15 12. Revestimiento de geomembrana preparado diluyendo la composición de la mezcla maestra en una composición de resina base que comprende polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) en el que la composición de la mezcla maestra comprende
- 20 a) del 70 al 80 % en peso de un vehículo de resina de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno resistente a altas temperaturas (PERT) que tiene una densidad de 0,910 a 0,955 g/cm³;
- 25 b) del 1 al 3 % en peso de un antioxidante primario, en el que dicho antioxidante primario comprende 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno;
- 30 c) del 0,1 al 0,5 % en peso de un antioxidante secundario, en el que dicho antioxidante secundario comprende tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol;
- d) opcionalmente, del 0,1 al 0,5 % en peso de fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo);
- e) del 1 al 3 % en peso de un estabilizador de UV, en el que dicho estabilizador de UV comprende un estabilizador de luz de amina impedida de alto peso molecular;
- f) del 0,1 al 0,5 % en peso de un neutralizador de ácido; y
- g) del 20 al 30 % en peso de un negro de humo, en el que dicho negro de humo es un negro de humo de horno, y en el que los porcentajes en peso suman el 100 % y están basados en el peso total de la composición de mezcla madre.
13. Revestimiento de geomembrana, según la reivindicación 12, en el que dicho revestimiento de geomembrana comprende de 1.100 a 1.400 ppm de dicho antioxidante primario; de 400 a 500 ppm de dicho antioxidante secundario; de 0 a 100ppm de fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo); de 1.200 a 1.500 ppm de dicho estabilizador de UV; de 300 a 400 ppm de dicho neutralizador de ácido; y de 20.000 a 25.000 ppm de dicho negro de humo.



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- CHEMICAL ABSTRACTS, 1709-70-2
- CHEMICAL ABSTRACTS, 6683-19-8
- CHEMICAL ABSTRACTS, 31570-04-4
- CHEMICAL ABSTRACTS, 11097-59-9

10