

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 046**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/28** (2006.01)

**B29C 35/10** (2006.01)

**C08K 5/132** (2006.01)

**F16L 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2014 PCT/EP2014/058218**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14177435**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2014 E 14721288 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.01.2022 EP 2992044**

54 Título: **Tubería de poliolefina**

30 Prioridad:

**03.05.2013 US 201361819038 P**

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

**21.04.2022**

73 Titular/es:

**UPONOR INNOVATION AB (100.0%)  
P.O. Box 101  
73061 Virsbo, SE**

72 Inventor/es:

**ERICSSON, JAN;  
ORTQUIST, ANDREW;  
MENSSEN, TODD;  
JOHN, JACOB y  
MEEKER, JOSH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 907 046 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

Tubería de poliolefina

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una tubería polimérica formada a partir de un polímero estructural de poliolefina, un fotoiniciador y un depurador. La presente invención se refiere, además, a la fabricación de tubos y tuberías de plástico mediante la utilización de la extrusión de doble tornillo corrotatorio combinada con la reticulación fotoinducida, de polímeros poliolefínicos, tales como polietileno, para producir tubos y tuberías de polietileno reticulado (PEX) en presencia de un fotoiniciador, un depurador y un coagente. Las tuberías según la presente invención están destinadas a ser utilizadas en aplicaciones de agua fría (por ejemplo, potable) o caliente. Resultan especialmente adecuadas para  
10 aplicaciones de agua fría, ya que pueden superar todas las normas actuales para el transporte de agua potable.

**Antecedentes**

15 Las tuberías extruidas a partir de polímeros de poliolefina son bien conocidas para una variedad de aplicaciones industriales. Por lo general, se utilizan en la industria de la construcción para tuberías de agua doméstica (por ejemplo, potable), tuberías de radiadores, tuberías de calefacción por suelo radiante y para aplicaciones similares en la construcción de barcos, etc. Dichas tuberías también pueden utilizarse como tuberías de calefacción urbana y como tuberías de proceso en la industria alimentaria, etc. Entre otras aplicaciones se incluyen el transporte de fluidos gaseosos y lechadas.

20 La poliolefina utilizada en las tuberías extruidas suele estar reticulada, lo que proporciona una serie de ventajas. Entre dichas ventajas se incluyen, entre otras, la estabilidad a largo plazo, incluida la resistencia a la oxidación, que ayuda a cumplir con los códigos y normas actuales para aplicaciones de agua potable, flexibilidad en la instalación, incluido un "efecto de memoria", etc. El polietileno reticulado (PEX) se usa comúnmente para tuberías de plástico. Existen diversas variedades de PEX que utilizan una serie de diferentes reacciones químicas de reticulación y tecnologías de procesamiento. Diversos grados de PEX contienen, además, otros aditivos, tales como paquetes de antioxidantes y/o estabilizadores en diferentes concentraciones y combinaciones. Tres variedades conocidas de PEX para aplicaciones  
25 de tuberías son PEX-a, PEX-b y PEX-c.

30 En el procedimiento PEX-a ("método Engel"), el peróxido induce la reticulación bajo la influencia de calor y alta presión. La composición de PEX-a resultante se reticula mediante enlaces carbono-carbono para formar la red de polímero reticulado. El procedimiento de reticulación PEX-a se produce en la etapa de fundido, a diferencia de los procedimientos de reticulación primaria para PEX-b y PEX-c. La reacción principal es la formación de radicales libres con la descomposición del peróxido, que tiene que estar presente por definición para PEX-a y, seguidamente, el radical libre extrae hidrógenos de las cadenas de polímero de PE. Estas últimas proporcionan nuevos radicales de carbono, que luego se combinan con cadenas de PE vecinas para formar enlaces estables de carbono-carbono, es decir, enlaces cruzados. La reticulación, que se considera homogénea y uniforme para PEX-a, proporciona grados de reticulación (normalmente denominadas CCL) en el rango de 70-90 % para aplicaciones prácticas. El requisito para  
35 CCL es que debe ser superior a 70 % para PEX-a, según se define en la norma internacional ASTM para tuberías de polietileno reticulado (PEX), F 876-10 (aprobada el 1 de febrero de 2010). Por lo tanto, el procedimiento PEX-a se puede utilizar para producir tuberías de buena calidad.

40 En el procedimiento PEX-b, se induce la reticulación mediante humedad y calor durante periodos prolongados predeterminados que normalmente se llevan a cabo en una "atmósfera de sauna". Los métodos más utilizados se denominan métodos Sioplas (dos etapas) y Monosil (una etapa), respectivamente. En el método Sioplas, un silano, como por ejemplo un vinilsilano, se injerta en una resina de HDPE antes de la extrusión de la tubería. En el método Monosil, se mezcla un silano con la resina de HDPE durante la extrusión de la tubería. En ambos métodos, que son químicamente diferentes en las etapas previas a la reticulación, el principio fundamental para la reticulación misma es prácticamente idéntico, es decir, la reticulación se produce en un procedimiento secundario de postextrusión que se acelera mediante una combinación de calor y humedad. La última combinación indicada es el "reactivo" activo, que  
45 participa en la reacción primaria de hidrólisis y condensación. En principio, la tubería extruida se expone a agua caliente y a un baño de vapor. Una diferencia fundamental con el PEX-a es que, para el PEX-b, los enlaces cruzados resultantes no se producen entre enlaces carbono-carbono, sino que se forman enlaces covalentes de oxígeno-silicio ("puentes" de siloxano). En comparación con PEX-a, la densidad de reticulación (CCL) es algo más baja para PEX-b (65-70 %) y la reticulación también es menos uniforme.

50 En el procedimiento PEX-c, habitualmente se hace referencia a la reticulación como método "en frío". En el procedimiento PEX-c, no se necesitan productos químicos para facilitar el procedimiento de reticulación, sino que se utiliza la irradiación de haces de electrones (HE) de alta energía para crear los radicales libres necesarios para que se produzca la extracción de hidrógeno y la posterior reticulación. Los haces de electrones de alta energía no son selectivos, es decir, los enlaces químicos se rompen de forma descontrolada. Esto último tiene como consecuencia la creación de reacciones secundarias, junto con la reacción buscada, es decir, la reticulación del HDPE. La densidad de reticulación para PEX-c está típicamente comprendida en el rango de 70-75 %, y se debe tener cuidado con el tiempo de irradiación ya que una exposición demasiado prolongada puede producir productos decolorados y/o  
55

quebradizos. PEX-c ha sido utilizado con éxito durante muchos años a pesar de las condiciones de producción bastante problemáticas.

Otro posible procedimiento de reticulación es el curado con luz ultravioleta (UV), es decir, la reticulación fotoinducida, en la que una formulación de tubería que comprende una combinación de un polímero poliolefínico como, por ejemplo, polietileno, un fotoiniciador, un coagente y un paquete de estabilizadores, se expone a radiación UV para formar un polímero reticulado. En el caso de que se utilice polietileno, el producto final es una tubería de PEX. El curado UV generalmente se considera una tecnología "verde" y respetuosa con el medio ambiente, ya que no se utilizan disolventes en el procedimiento y no se produce ninguna emisión de productos químicos volátiles.

Un desafío importante que ocurre con todas las tuberías extruidas que se utilizan para aplicaciones de agua potable es el problema potencial con la lixiviación de los diversos aditivos de la matriz de la tubería de polímero. Los diversos aditivos, que incluyen iniciadores, estabilizadores, coagentes, auxiliares de procesamiento, antioxidantes, etc. pueden lixiviarse desde la matriz polimérica con el tiempo y llegar a estar disponibles para contaminar el contenido de fluido que fluye dentro de la tubería. Este problema es particularmente relevante para casos tales como aplicaciones de agua potable y existe normativa de la industria que cuantifica los niveles seguros permitidos de lixiviación de materiales de la tubería durante un período de tiempo para tales aplicaciones. Se requiere que los diversos aditivos estén presentes en la tubería durante la fabricación a fin de facilitar el procesamiento de la tubería al extruir el polímero de materia prima y también para asegurar la integridad estructural y la resistencia al envejecimiento, etc. de la tubería terminada. Al mismo tiempo, la presencia misma de estos materiales presenta un desafío, ya que estos materiales pueden lixiviarse desde la matriz polimérica durante un período de tiempo.

El uso de tuberías de plástico en aplicaciones de agua potable es un desafío, como se ha señalado anteriormente. Una dificultad es la necesidad de encontrar el estabilizador correcto o la combinación de estabilizadores que proporcione suficiente estabilidad a largo plazo. Una medida de esta estabilidad es la resistencia al cloro según la norma ASTM F2023. Al mismo tiempo, los estabilizadores, antioxidantes, fotoiniciadores, coagentes y otros aditivos no deben generar niveles demasiado altos de residuos remanentes en los productos finales de tubería, lo que imposibilitaría cumplir con las normas exigidas para las tuberías de agua potable (en Norteamérica es la norma NSF 61). Sin embargo, los presentes inventores han encontrado una combinación novedosa de un método de procesamiento específico, es decir, tecnología de doble tornillo corrotatorio y reticulación fotoinducida, que, si se combina con el enfoque químico novedoso presentado en la presente invención, produce tuberías poliolefínicas reticuladas que cumplen y superan la normativa actual de aplicación a las tuberías de plástico para aplicaciones de agua potable, tales como el polietileno reticulado (PEX).

Por lo general, se necesita un paquete de estabilizadores para garantizar que las tuberías tengan una utilidad práctica. Sin embargo, los estabilizadores también tienden a lixiviarse desde las tuberías de plástico durante un período de tiempo. La estabilización de los polímeros termoplásticos generalmente se logra la mezcla en estado fundido de uno o más estabilizadores. De esta forma, se forma un sistema heterofásico de polímero/estabilizador, que puede describirse mejor como una dispersión física de un estabilizador de bajo peso molecular en una matriz polimérica. La gran mayoría de los compuestos estabilizadores comerciales presenta una estructura química muy diferente a la del polímero termoplástico anfitrión no polar. Por esta razón, la compatibilidad de varios estabilizadores convencionales con las poliolefinas es generalmente mala, lo que conduce a la migración, es decir, a la lixiviación de los estabilizadores mezclados a través del límite de la poliolefina con los fluidos, líquidos, gases o materiales sólidos vecinos. Esta pérdida de estabilizador acorta sustancialmente la vida útil de la poliolefina. Más preocupante es el hecho de que la migración de estabilizadores al agua de boca (agua potable) también puede producir efectos impredecibles y potencialmente tóxicos para los consumidores. Los presentes inventores han desarrollado previamente un paquete de estabilizadores que resulta adecuado para su uso en tuberías de agua potable, como se describe en el documento n° WO 2010/138816.

Un método para estudiar la migración del estabilizador implica sumergir la tubería en agua hirviendo con la medición posterior del tiempo de inducción a la oxidación (TIO), que da una indicación de cuánto estabilizador activo queda en la tubería y mide la facilidad con la que el estabilizador puede lixiviar al exterior de la pared de la tubería.

De manera similar, se requieren otros aditivos, tales como los agentes de reticulación, para garantizar la integridad estructural de las tuberías en el sentido de su capacidad inmediata para soportar la presión del fluido que se transporta en su interior y para garantizar su rendimiento general a largo plazo. El rendimiento a largo plazo de las tuberías de plástico generalmente se evalúa el ensayo del método de extrapolación estándar (MEE) de la norma ISO 9080 (p. ej., en Europa) o el método ASTM D 2837 (p. ej., en Norteamérica). Estos métodos involucran someter a ensayo tuberías que están presurizadas a temperaturas elevadas y miden el tiempo de ruptura a diferentes niveles de tensión. Se ha realizado un considerable esfuerzo de investigación centrado en las denominadas rupturas de estadio III, que tienen lugar cuando el paquete de estabilizadores ha dejado de ser efectivo o si el grado de reticulación resulta insuficiente.

La patente n° EP 0 490 854 B1 describe el uso de extrusoras de doble husillo en combinación con radiación UV para producir tuberías de polietileno reticulado, tales como las destinadas a aplicaciones de agua caliente. Dicho documento describe fotoiniciadores específicos para lograr reticulación que permite el procesamiento rápido de los materiales poliméricos. Se describe una serie de derivados de benzofenona que se declara son compatibles con el polietileno. Sin embargo, dicho documento no aborda el tema de la lixiviación de tales materiales desde la matriz polimérica.

Los materiales poliméricos de la patente nº EP 0 490 854 B1 puede prepararse mediante la utilización de una extrusora de doble tornillo. Sin embargo, la patente se refiere más a la naturaleza de los fotoiniciadores y no describe propiamente las características de la extrusora, aparte de su capacidad para mezclar y extruir material. Las velocidades de línea alcanzables con el procedimiento reivindicado en dicha patente además son bastante bajas y eran del orden de 1 m/min o inferiores. Esto no resulta ideal para un procedimiento comercial.

Resulta evidente que las tuberías extruidas conocidas y los métodos para fabricar dichos tuberías adolecen de una serie de limitaciones. Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos métodos de producción y/o nuevas combinaciones de componentes químicos para mejorar los métodos de producción y/o las propiedades de las tuberías de poliolefina.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar materiales para formar tuberías que puedan usarse en aplicaciones domésticas de agua fría y/o caliente. También es un objetivo proporcionar materiales para producir tuberías para aplicaciones industriales. Es un objetivo producir tuberías que sean resistentes a la lixiviación de uno o más de los componentes del aditivo con el tiempo. Otro objetivo es producir tuberías para aplicaciones domésticas que cumplan o excedan la normativa actual para uno o más de entre resistencia a la ruptura, la resistencia a la presión, la degradación, la lixiviación de aditivos con el tiempo, la decoloración y la resistencia al cloro. La presente invención satisface algunos o todos estos objetivos.

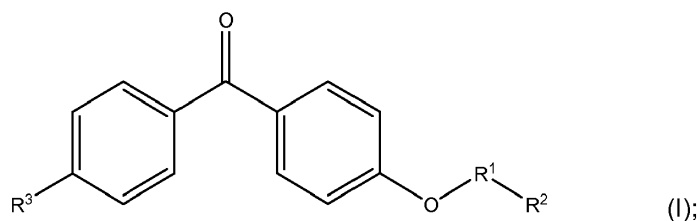
### Breve compendio de la exposición

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir tuberías de plástico extruido que se benefician de un nivel muy reducido de lixiviación de residuos químicos en comparación con los productos existentes actualmente disponibles en el mercado. La presente invención proporciona además una tubería que es estable a la lixiviación en un grado mucho mayor que las tuberías actualmente disponibles. La presente invención proporciona además tuberías que se benefician de un nivel mucho mayor de resistencia a la degradación oxidativa. Las tuberías muestran un excelente nivel de resistencia al cloro y superan los requisitos actuales para aplicaciones de agua potable. El procedimiento de la invención utiliza un nuevo procedimiento de extrusión de doble husillo corrotatorio que, como se describe a continuación, da como resultado un producto que tiene niveles sustancialmente más bajos de lixiviación de residuos químicos que las tuberías extruidas existentes utilizadas para aplicaciones de agua potable. El nuevo procedimiento proporciona además un rendimiento superior a largo plazo debido a la excelente mezcla de materiales durante el procedimiento de extrusión de la tubería, lo que lleva a maximizar la homogeneidad de la matriz de la tubería, que es fundamental para la resistencia a la oxidación.

La presente invención utiliza combinaciones de uno o más fotoiniciadores y uno o más depuradores, que pueden combinarse en el procedimiento para proporcionar el nivel necesario de reticulación del polímero poliolefínico (por ejemplo, polietileno), para producir, por ejemplo, tuberías de PEX. Esto se logra al mismo tiempo que se garantizan niveles muy bajos de lixiviación de los componentes de la tubería extendida. La presente invención permite utilizar niveles bajos de los diversos componentes, conservando simultáneamente excelentes propiedades en la tubería acabada.

Para los requisitos de la norma NSF 61, resulta necesario seleccionar el iniciador con cuidado e incluir un depurador para obtener niveles bajos de lixiviación. La resistencia a largo plazo a la degradación oxidativa puede ser de menor importancia para dichas tuberías de la invención.

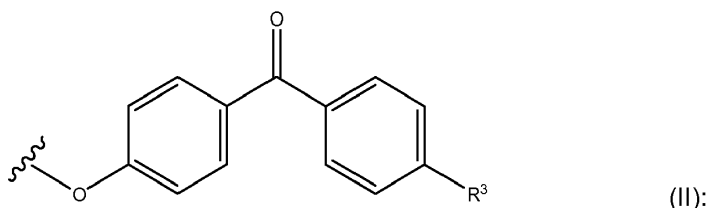
De esta manera, un aspecto de la invención proporciona una tubería polimérica formada a partir de un polímero estructural de poliolefina, un fotoiniciador en una cantidad de 0,02 % a 3 % en peso y un depurador en una cantidad de 0,01 a 2 % en peso, en el que el fotoiniciador es un compuesto de fórmula I:



Donde:

R<sup>1</sup> se selecciona de  $-(CH_2)_m(C=O)[O(CH_2)_n]_pO(C=O)(CH_2)_q-$ ,  $-(C=O)$ -alquilo (C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>), y  $-(C=O)$ -alqueno C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>,

R<sup>2</sup> se selecciona de entre -H, -OH, -halo, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, y la fórmula II:



y

R<sup>3</sup> se selecciona de entre -H, -halo, -OH, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y -O-alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

5 m es 0, 1 o 2; n es 2, 3, 4, 5 o 6; p es 2 a 10; y q es 0, 1 o 2. En una realización, el fotoiniciador está en una cantidad de 0,2 % a 3 % en peso y el depurador está en una cantidad de 0,1 % a 2 % en peso, donde el depurador se selecciona de entre alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, OCN-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, isocianato de cicloalquilo, isocianatos multifuncionales, isocianatos oligoméricos e isocianato polimérico y/o epóxido cicloalifático y/o un cicloalquioxetano, y/o nanopartículas, en donde las nanopartículas se definen como material que tiene una dimensión inferior a 200 nm y se seleccionan de entre nanoarcillas y óxido de aluminio.

10 Sin embargo, en otras aplicaciones, la estabilidad a largo plazo frente a la resistencia a la oxidación puede resultar beneficiosa, por ejemplo, para obtener tuberías con propiedades mecánicas deseables durante períodos prolongados. Dichas tuberías de la invención muestran una estabilidad mejorada a largo plazo cuando se miden, por ejemplo, en el Ensayo de funcionalidad del estabilizador norma ASTM F 876. Para tales tuberías, la lixiviación es un problema menor, aunque resulta esencial incluir un fotoiniciador, un coagente y un antioxidante.

15 Las tuberías de la invención pueden satisfacer los requisitos de la norma NSF 61 para niveles bajos de lixiviación o el requisito de resistencia al cloro de estabilidad a largo plazo de acuerdo con ASTM F2023. Además, las tuberías de la invención pueden satisfacer los requisitos de NSF 61 para niveles bajos de lixiviación y el requisito de estabilidad a largo plazo de la resistencia al cloro según la norma ASTM F2023.

20 Los presentes inventores han encontrado que el uso deliberado de una extrusora doble de doble tornillo corrotatorio proporciona las condiciones necesarias para extruir tuberías de plástico que son más resistentes a la lixiviación de aditivos. Además, las tuberías de la invención muestran una estabilidad mejorada a largo plazo en la medición mediante, por ejemplo, Ensayo de funcionalidad del estabilizador según la norma ASTM F 876. Además, el procedimiento de la invención permite la producción de tuberías de PEX a una velocidad de línea excepcionalmente alta en comparación con los procedimientos conocidos, bajo condiciones de producción muy eficientes. Como se analiza a continuación, el procedimiento de la presente invención puede operar a velocidades de línea de como mínimo 20 m/min, por ejemplo, en el intervalo de 30 a 60 m/min, y producir simultáneamente una tubería extruida robusta y estable, por ejemplo, de ½" (1,27 cm), como se define en la norma ASTM F876 para tubería de PEX en Norteamérica.

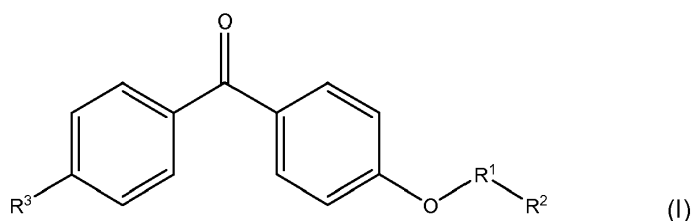
Otro aspecto de la invención proporciona un método para producir una tubería de poliolefina reticulada, que comprende:

La extrusión de una mezcla con una extrusora de doble husillo corrotatorio para formar una tubería extruida, y

30 La reticulación de un polímero estructural de poliolefina mediante la irradiación de la tubería extruida con radiación UV,

donde la mezcla de extrusión comprende el polímero estructural de poliolefina, un fotoiniciador en una cantidad de 0,02 % a 3 % en peso y un depurador en una cantidad de 0,01 % a 2 % en peso, y un coagente en una cantidad de 0,02 %-10 % en peso, en el que el coagente comprende por lo menos un doble enlace carbono-carbono reactivo y un antioxidante fenólico en una cantidad de 0,1 % a 1 % en peso,

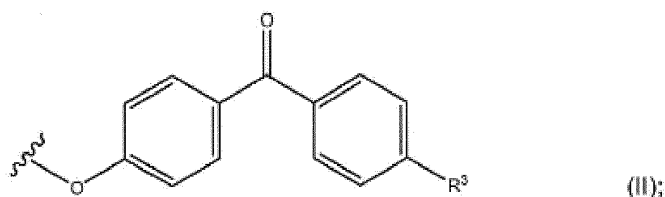
35 donde el fotoiniciador es un compuesto de fórmula I:



en la que:

R<sup>1</sup> se selecciona de entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(C=O)[O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>p</sub>O(C=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -(C=O)(alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>), y -(C=O)-alqueno C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>,

R<sup>2</sup> se selecciona de entre -H, -OH, -halo, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, y la fórmula II:



R<sup>3</sup> se selecciona de entre -H, -halo, -OH, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y -O-alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

m es 0, 1 o 2; n es 2, 3, 4, 5 o 6; p es 2 a 10, y q es 0, 1 o 2, y en el que el depurador se selecciona de entre alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, OCN-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, isocianato de cicloalquilo, isocianatos multifuncionales, isocianatos oligoméricos e isocianato polimérico y/o epóxido cicloalifático y/o un cicloalquioxetano, y/o nanopartículas, en donde las nanopartículas se definen como un material que tiene una dimensión inferior a 200 nm y se seleccionan de entre nanoarcillas y óxido de aluminio. En la realización, el fotoiniciador se encuentra en una cantidad de 0,2 % a 3 % en peso y el depurador se encuentra en una cantidad de 0,1 % a 2 % en peso.

Las tuberías de la invención pueden utilizarse para transportar fluidos, por ejemplo, agua potable o agua caliente. En consecuencia, otro aspecto de la invención prevé el uso de una tubería de la invención para el transporte de agua, p.ej. en un sistema de transporte de agua. Una realización proporciona el uso de una tubería de la invención en un sistema de transporte de agua potable. Otra realización proporciona el uso de una tubería de la invención en un sistema de transporte de agua caliente.

#### Breve descripción de los dibujos

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

La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento para fabricar tuberías de la invención.

La figura 2 es un diagrama de líneas que ilustra el aparato que puede usarse para llevar a cabo el procedimiento de las etapas 2 a 6 de la figura 1.

La figura 3 es un diagrama de líneas que ilustra el aparato que puede usarse para llevar a cabo el procedimiento de las etapas 7 a 9 de la figura 1.

#### Descripción detallada

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente especificación, los términos "comprenden" y "contienen" y las variaciones de las mismas significan "incluido, aunque sin limitación", y no pretenden excluir (ni excluyen) otros restos, aditivos, componentes, números enteros o etapas. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente especificación, el singular comprende el plural a menos que el contexto requiera lo contrario. En particular, cuando se usa el artículo indefinido, la especificación debe entenderse que contempla tanto la pluralidad como la singularidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

Debe entenderse que las características, números enteros, características, compuestos, fracciones químicas o grupos indicados junto con un aspecto, realización o ejemplo particular de la invención son aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo indicado en el presente documento a menos que sea incompatible con el mismo. Todas las características divulgadas en la presente especificación (incluidas las reivindicaciones, el resumen y los dibujos adjuntos), y/o todas las etapas de cualquier método o procedimiento divulgado de esta manera, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones en las que por lo menos algunas de dichas características y/o etapas son mutuamente excluyentes. La invención no se encuentra limitada a los detalles de ninguna de las realizaciones anteriores. La invención se extiende a cualquier novedad o combinación novedosa de las características divulgadas en la presente especificación (incluidas las reivindicaciones, el resumen y los dibujos adjuntos), o a cualquier novedad o combinación novedosa de las etapas de cualquier método o procedimiento divulgado de esta manera.

A fin de evitar toda duda, se hace constar que la información divulgada anteriormente en presente especificación bajo el encabezado "Antecedentes" es relevante para la invención y debe interpretarse como parte de la divulgación de la invención.

Las tuberías poliméricas de la presente invención se pueden usar para una diversidad de aplicaciones. Un aspecto de la presente invención describe el uso de las tuberías de la invención para el transporte de agua, por ejemplo, para el transporte de agua potable caliente y/o fría, calefacción por suelo radiante o aguas residuales. Las tuberías de la presente invención se pueden utilizar en rociadores contra incendios, tuberías de proceso en industrias tales como la industria alimentaria y para el transporte de fluidos distintos del agua, tales como gases y lechadas, entre otros usos. Estas tuberías poliméricas incluyen una tubería base con una o más capas dispuestas sobre la tubería base. Se incluyen ejemplos de varias capas que se pueden disponer sobre una tubería de base polimérica en el documento n° US 2010/0084037, titulado "Methods and Compositions for Coating Pipe" "Métodos y composiciones para el

recubrimiento de tubería". La tubería polimérica de la presente invención puede incluir una tubería base sin capas dispuestas sobre la tubería base, es decir, la tubería constará de una sola capa (es decir, una).

*Normas y certificaciones de tuberías*

5 Entre las normas para tuberías y los procedimientos de ensayo estándares a los que se hace referencia en la presente divulgación se incluyen los siguientes:

Norma internacional ASTM para tubería de polietileno reticulado (PEX), norma F 876-10 (aprobada el 1 de febrero de 2010) ("ASTM F876");

10 Método de ensayo de norma ASTM internacional para la evaluación de la resistencia a la oxidación de sistemas y tuberías de polietileno reticulado (PEX) en agua clorada caliente, norma F2023-10 (aprobada el 1 de agosto de 2010) ("ASTM F2023");

Método de ensayo de norma ASTM internacional para la obtención de la base de diseño hidrostático para materiales de tubería termoplástica o la base de diseño de presión para productos de tubería termoplástica según norma D2837-11 (aprobada el 1 de abril de 2011) ("ASTM D2837");

15 Método de ensayo de norma ASTM internacional para el tiempo de inducción oxidativa de las poliolefinas mediante calorimetría diferencial de barrido según norma D 3859-98 (aprobada el 10 de julio de 1998) ("ASTM D3895");

Norma NSF internacional/Norma nacional estadounidense para aditivos para agua potable 61-2011 (10 de junio de 2011) ("NSF 61"), y

Norma EN ISO 15875.

20 Los ensayos a las que se hace referencia en el presente documento son normas conocidas de la industria y se encuentran disponibles para los expertos. Por lo tanto, los presentes inventores solo harán referencia a ellas nos brevemente en aras de la brevedad. Sin embargo, el contenido de estas normas forma parte integrante de la invención en la medida en que las tuberías según la invención cumplen o superan los requisitos de las mismas. Por lo tanto, el contenido de estas normas se incorpora explícitamente en la presente divulgación.

25 Actualmente, la tubería de PEX en Norteamérica debe cumplir con los requisitos de calificación de temperatura y presión de 160 psi a 73,4 °F (23 °C), 100 psi a 180 °F (82,2 °C) y 80 psi a 200 °F (93,3 °C). Las calificaciones de presión de ruptura mínimas son de 475 psi a 73,4 °F (5/8 de pulgada (1,5875 cm) y mayores). En la norma ASTM F867 se proporcionan características y requisitos de rendimiento adicionales para tuberías y tubos de PEX.

30 Las normas ASTM F876 (Norteamérica) y EN ISO 15875 (Europa): antes del lanzamiento del producto, todas las tuberías deben pasar todos los ensayos requeridos de acuerdo con estas dos normas, respectivamente. Los requisitos más complicados y que requieren más tiempo se mencionan específicamente a continuación.

Calificación de temperatura/presión: de acuerdo con NSF/PPI, las tuberías solo están autorizadas (para Norteamérica) si pasan 2000 horas de ensayo sin sufrir daños. Este ensayo se lleva a cabo a temperaturas y presiones más altas. Por lo general, una tubería no debería fallar si aprueba esta condición, aunque la tubería sigue teniendo que pasar 16.000 h para completar la calificación.

35 La resistencia al cloro se mide según la norma ASTM F2023 y requiere aproximadamente 12 a 15 meses de ensayos para completar la calificación.

Una medida cualitativa del nivel de estabilización puede ser proporcionada por el ensayo de tiempo de inducción oxidativa (TIO), realizado según la norma ASTM D3895.

40 Por lo general, se necesitan aditivos específicos para cualquier aplicación en la que se utilicen polímeros para crear productos de consumo. Por ejemplo, las tuberías para aplicaciones de agua potable suelen incluir estabilizadores, antioxidantes, agentes de reticulación, aditivos de procesamiento, etc. como parte de la composición final de la tubería, independientemente del método de fabricación. Estos aditivos suelen ser necesarios para proporcionar tuberías con propiedades físicas deseables, p.ej. tuberías que cumplan con los requisitos de la norma ASTM F876 y/o EN ISO 15875. Sin embargo, estos aditivos químicos suelen estar sujetos a la lixiviación de la tubería química final. Sin embargo, la lixiviación de productos químicos en la tubería es indeseable. Además, para ciertas aplicaciones se han establecido límites para los niveles lixiviados de compuestos químicos. Por ejemplo, la norma NSF 61 establece límites en la lixiviación química de las tuberías para agua potable.

50 La norma NSF 61 se refiere al requisito de higiene y a la necesidad de minimizar la lixiviación química de las tuberías terminadas. Las tuberías de agua potable en Norteamérica deben aprobar el ensayo NSF 61. El propósito de dicho ensayo es garantizar al cliente que la calidad del agua dentro de la tubería no se ve comprometida por la lixiviación de productos químicos hacia ella. Hay tres formas de completar este ensayo: 1) ensayo de un solo punto, 2) ensayo multipunto durante 21 días y 3) ensayo multipunto durante 107 días. Los tres ensayos implican cambiar el agua dentro de la tubería cada 24 horas durante un período prolongado de tiempo. En el ensayo de un solo punto, solo se somete

a ensayo una extracción de agua el día 17. En los ensayos multipunto, se analizan extracciones de agua en varios días y los datos resultantes se utilizan para crear una curva de descomposición.

Las extracciones de agua se analizan mediante un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas (GC/MS). Si se considera necesario, también se utilizan otras técnicas analíticas. Veinticuatro horas antes de recoger una muestra para el análisis, algunas de las muestras se calientan a 82°C durante 30 minutos. Luego, las extracciones calientes se analizan mediante cromatografía de gases (CG)/espectrometría de masas (EM) en busca de compuestos semivolátiles mediante la utilización del método EPA624. El resto de las muestras se acondicionan a temperatura ambiente y luego se analizan mediante CG/EM para compuestos volátiles mediante la utilización del método EPA524.

Para aprobar los ensayos multipunto, la concentración de todos los productos químicos extraídos en el agua debe caer a un nivel inferior al límite de exposición a corto plazo (STEL, por sus siglas en inglés) el día 17 y la concentración total permitida (TAC, por sus siglas en inglés) el día 107. Para el ensayo de un solo punto, tanto el límite STEL como el límite TAC deben cumplirse el día 17.

Los límites permitidos de la norma NSF 61 normalmente han sido del orden de ppm hasta hace pocos años, cuando los requisitos se han vuelto más estrictos, por ejemplo, se han fijado límites del orden de ppb para varios compuestos en las normas actuales del NSF.

El grado de reticulación se puede cuantificar de acuerdo con la siguiente cita de la norma ASTM F876: "6.8. Grado de reticulación: cuando se somete a ensayo según 7.9, el grado de reticulación para el material de tubería de PEX debe encontrarse comprendido en el intervalo de entre 65 % y 89 %, ambos inclusive. Según el procedimiento utilizado, se alcanzarán los siguientes porcentajes mínimos de reticulación: 70 % con peróxidos (PEX-a), 65% con compuestos azoicos, 65 % con haz de electrones (PEX-c), o 65% con compuestos de silanos (PEX-b)". Idealmente, las tuberías deberían tener un alto nivel de reticulación, es decir, de por lo menos 50 % (preferentemente de por lo menos 65 %), según la norma. Sin embargo, en algunas aplicaciones puede resultar aceptable un grado menor de reticulación.

La presente invención es capaz de producir tuberías extruidas que satisfacen consistentemente un nivel objetivo definido de reticulación (CCL) de, por ejemplo, 73 % y, lo que es más importante, los presentes inventores han encontrado que se puede mantener en ese nivel, de aproximadamente  $73 \pm 0,5$  % para una formulación dada. En los procedimientos de extrusión convencionales de la técnica anterior, esta variación es de por lo menos 3 % y de hasta 5 %, aunque puede ser superior en un factor elevado.

La presente invención proporciona un procedimiento para producir tuberías que pueden tener una CCL alta, es decir, una CCL de por lo menos 65 % (por ejemplo, de por lo menos 70 %) de manera uniforme y homogénea, para satisfacer o superar la norma ASTM F876. Las tuberías de la invención pueden satisfacer la norma NSF 61 para residuos. Las tuberías de la invención pueden tener una CCL alta y también satisfacer la norma NSF 61 para residuos.

#### *Definiciones*

Las siguientes explicaciones de términos y métodos se proporcionan para describir mejor la presente divulgación y para guiar a los expertos en la técnica en la práctica de la presente divulgación.

Los términos "alquilo", "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>" y "alquilo C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>" (donde x es por lo menos 1 y menor que 10, e y es un número mayor que 10) como se usan en el presente documento incluyen una referencia a un resto alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono. El término incluye la referencia 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 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>", es decir, un alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono; o un "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>", es decir, un alquilo que tiene 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono. El término "alquilo inferior" incluye la referencia a grupos alquilo que tienen 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono.

Los términos "alquenilo", "alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>" y "alquenilo C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>" (donde x es por lo menos 2 y es menor que 10, e y es un número mayor que 10) como se usa en el presente documento incluyen una referencia a un resto alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono y que tiene, además, por lo menos un doble enlace, de estereoquímica E o Z, en su caso. Este término incluye la referencia 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 alquenilo puede ser un "alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>", es decir, un alquenilo que tiene 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono; o un "alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>", es decir, un alquenilo que tiene 2, 3 o 4 átomos de carbono. El término "alquenilo inferior" incluye la referencia a grupos alquenilo que tienen 2, 3 o 4 átomos de carbono.

El término "cicloalquilo", como se usa en el presente documento, incluye la referencia a un resto alicíclico que tiene 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono en un solo anillo. El cicloalquilo se puede funcionalizar con un grupo tal como un epóxido para producir un epóxido de cicloalquilo. Un grupo de este tipo comprenderá dos anillos fusionados. El cicloalquilo se puede funcionalizar con un grupo tal como un isocianato para producir un isocianato de cicloalquilo. Alternativamente, el grupo puede ser un sistema de anillos policíclico o puenteado, en el que más de uno de los cuales puede estar funcionalizado con epóxido. Por ejemplo, un sistema de anillos policíclico o puenteado puede comprender dos anillos, ambos funcionalizados con epóxido. Más frecuentemente, 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.

5 Los términos "alcoxi" y "alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>" como se usan en el presente documento incluyen la referencia a -O-alquilo, donde el alquilo es de 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 la referencia a, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, terc-butoxi, pentoxi, hexoxi y similares. El término "alcoxi inferior" incluye la referencia a grupos alcoxi que tienen 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono.

Los términos "halo" o "halógeno" tal como se utilizan aquí incluyen referencias a F, Cl, Br o I. En una clase particular de realizaciones, el halógeno es F o Cl, de los cuales F es más común.

10 Cuando un compuesto, resto, procedimiento o producto se indica que "opcionalmente" tiene una característica, la descripción incluye dicho compuesto, resto, procedimiento o producto que tiene esa característica y también dicho compuesto, resto, procedimiento o producto que no tiene esa característica. Por lo tanto, cuando se indica que un resto está "opcionalmente sustituido", la descripción comprende el resto no sustituido y el resto sustituido.

15 Cuando dos o más fracciones se indican que han sido seleccionadas "independientemente" o que han sido seleccionadas "cada una independientemente" de una lista de átomos o grupos, esto significa que las fracciones pueden ser iguales o diferentes. La identidad de cada resto es, por lo tanto, independiente de las identidades de uno o más de los demás restos.

20 El término "CCL" se refiere a la densidad de entrecruzamiento, típicamente expresada en porcentaje. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente especificación, las expresiones "grado de reticulación", "nivel de reticulación" y "densidad de reticulación" o similares se refieren a CCL.

#### *Tuberías*

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

30 Las tuberías poliméricas de la invención comprenden un polímero estructural de poliolefina. Aunque el polímero estructural puede ser polietileno (PE), los expertos en la técnica entienden que pueden usarse otros polímeros estructurales en lugar de polietileno. Por ejemplo, el polímero estructural puede ser una poliolefina, tal como PE (por ejemplo, PE resistente a temperatura elevada o PE-RT), polipropileno (PP), polibutilenos (PB); cualquier copolímero de los mismos; copolímeros de poliolefina, tales como poli(etilén-coanhídrido 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 e isómeros de los mismos entre sí y con otros monómeros insaturados. También se incluyen copolímeros en bloque y mezclas de polímeros de monómeros polimerizados de cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente. La tubería polimérica puede tener por lo menos 85 % en peso de polímero estructural de poliolefina, por lo menos 90 % en peso de polímero estructural de poliolefina o por lo menos 95 % en peso de polímero estructural de poliolefina.

Entre los polímeros estructurales de poliolefina preferidos para usar en la presente invención se incluyen polietileno, polipropileno y mezclas de los mismos.

40 El polietileno (PE) se clasifica en varias categorías diferentes basándose principalmente en su densidad y ramificación. El rendimiento y las propiedades mecánicas del producto final 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 ha mencionado, las tuberías PEX se fabrican más comúnmente y con diferencia a partir de polietileno de alta densidad (HDPE); sin embargo, la presente invención es aplicable en el caso de se utilice cualquier tipo de poliolefina o polietileno para la producción de tuberías de plástico de una o varias capas, tal como, aunque sin limitación, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), grados PE 100, PE 80, PE-RT y polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) o combinaciones de los mismos. Entre los ejemplos de PE disponibles comercialmente que pueden usarse en tuberías de la presente invención se incluyen Basell Q 456, Basell Q 456B, Basell New Resin, Basell Q 471 (los tres están disponibles en 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).

50 Las tuberías poliméricas de la invención pueden comprender polietileno reticulado (PEX) como polímero estructural de poliolefina, en cuyo caso la tubería puede ser una tubería de PEX. El polímero estructural en una tubería de este tipo puede comprender o consistir en cualquiera de las variedades de polietileno mencionadas en el presente documento que ha sido reticulada, preferiblemente por la acción de la radiación UV.

55 Las tuberías de la invención pueden ser tuberías, por ejemplo, tuberías de PEX, que cumplan con los requisitos nominales de temperatura y presión de 160 psi a 23 °C (73,4 °F), 100 psi a 82,2 °C (180 °F) y 80 psi a 93,3 °C (200 °F). Los índices de estallido mínimos son de 475 psi a 23 °C (73,4 °F) (5/8 de pulgada y más grandes). Las tuberías de PEX de la invención

también pueden cumplir con características y 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.

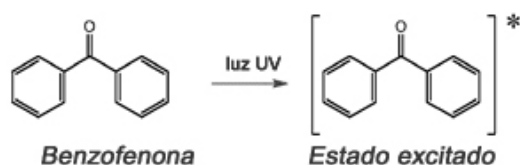
5 Las tuberías poliméricas pueden comprender un fotoiniciador, por ejemplo, uno o más fotoiniciadores; p. ej. por lo menos 1, por lo menos 2, por lo menos 3, por lo menos 4 o por lo menos 5 fotoiniciadores, tal como se definen en la presente memoria. El fotoiniciador puede estar presente en una cantidad de entre 0,02 % y 3 % en peso, por ejemplo de entre 0,2 % y 3 % en peso, p. ej. el fotoiniciador puede estar presente en una cantidad de entre 0,2 % y 2,5% en peso o de entre 0,2 % y 2 % en peso. Por ejemplo, el fotoiniciador puede estar presente en una cantidad de entre 0,3 % y 1,5 % en peso, de entre 0,4 % y 1,2 % en peso o de entre 0,4 % y 1 % en peso; p. ej. de aproximadamente 0,5 % en peso, de aproximadamente 0,75 % en peso o de aproximadamente de 1 % en peso.

10 El fotoiniciador tiene un papel importante en la reticulación del polímero estructural de poliolefina. El fotoiniciador puede seleccionarse de la clase de "Fotoiniciadores de radicales libres de tipo II". Entre los fotoiniciadores ejemplares de Tipo II se incluyen benzofenona y sus derivados, tioxantona y sus derivados, antraquinona y sus derivados, canforquinona, bencilo y dibenzosuberona.

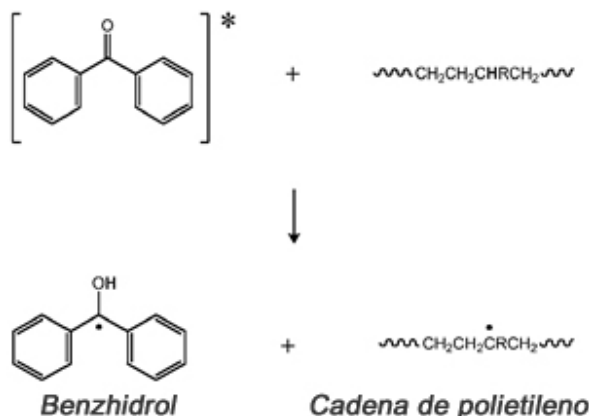
15 Los fotoiniciadores de tipo II experimentan una reacción bimolecular en la que el estado excitado del fotoiniciador normalmente interactúa con una segunda molécula (coiniador) para generar radicales libres. El estado excitado también puede extraer hidrógenos de la matriz polimérica circundante, p. ej., de un esqueleto polimérico de polietileno, para inducir y completar la reticulación necesaria, que resulta relevante en la presente invención.

20 El fotoiniciador puede ser benzofenona o un derivado de benzofenona. Por ejemplo, el fotoiniciador se puede seleccionar de uno o más de entre benzofenona, benzofenona sustituida en la posición 4 y benzofenona sustituida en las posiciones 4 y 4'. En el caso de que se utilice un fotoiniciador de este tipo, el procedimiento de reticulación implica un mecanismo de radicales para facilitar la reticulación. Este procedimiento se ilustra a continuación para el fotoiniciador benzofenona y PE y comprende las etapas de inicio, extracción de hidrógeno y reticulación.

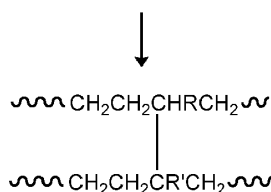
Inicio:



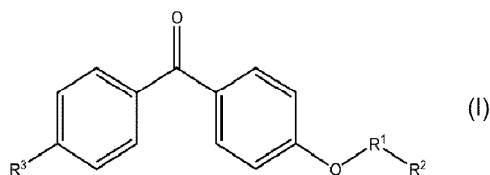
25 Abstracción de hidrógeno de la cadena de polietileno:



Reticulación para formar una red de polímeros reticulados (en este ejemplo, PEX):



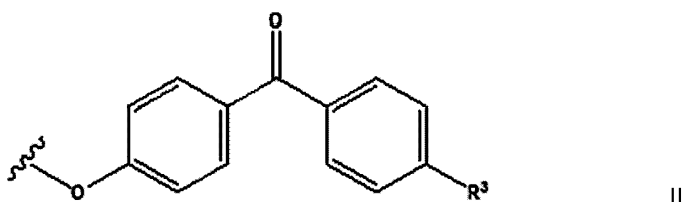
30 De acuerdo con la presente invención, el fotoiniciador es una benzofenona sustituida en la posición 4 o en las posiciones 4 y 4' de la siguiente fórmula I:



R<sup>1</sup> se selecciona de entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(C=O)[O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>p</sub>O(C=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -(C=O)-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> y -(C=O)-alqueniilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>.

En una realización, R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que comprende -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(C=O)[O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>p</sub>O(C=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- o -(C=O)(alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>). R<sup>1</sup> puede ser -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(C=O)[O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>p</sub>O(C=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-. R<sup>1</sup> puede ser -(C=O)-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>.

5 R<sup>2</sup> se selecciona de entre -H, -OH, -halo, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, y fórmula II:



R<sup>2</sup> puede seleccionarse de entre -H, -halo, -alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y fórmula II. Por ejemplo, R<sup>2</sup> puede ser -H o de fórmula II. Por ejemplo, R<sup>2</sup> puede ser h

En una realización, R<sup>2</sup> puede ser de fórmula II.

10 R<sup>3</sup> se selecciona de entre -H, -halo, -OH, -alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y -O-alqueniilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sup>3</sup> puede seleccionarse de entre -H, -halo y -OH. R<sup>3</sup> puede ser -H.

En una realización, R<sup>3</sup> puede ser -alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). Por ejemplo, R<sup>3</sup> puede ser -O-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

m es 0, 1 o 2. Preferiblemente, m es 0 o 1.

n es 2, 3, 4, 5 o 6. Preferiblemente, n es 3, 4 o 5.

15 p es 2 a 10. Preferiblemente, p es 4, 5, 6, 7 u 8.

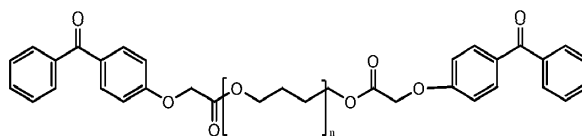
q es 0, 1 o 2. Preferiblemente, q es 0 o 1.

Por ejemplo, m y q pueden ser ambos 1, y/o m y q pueden ser ambos 0. Por ejemplo, n puede ser 3, 4 o 5 (por ejemplo, 4) y p puede ser 3, 4, 5 o 6.

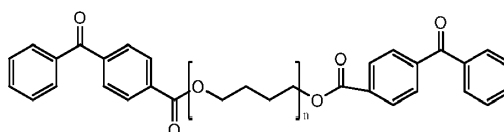
Las benzofenonas ejemplares de uso en la presente invención se describen en el documento n<sup>o</sup> EP0490854 A2.

20 Resultan preferentes las benzofenonas oligoméricas/poliméricas, ya que pueden dar como resultado una menor lixiviación de los residuos del fotoiniciador en el fluido contenido dentro de la tubería.

El fotoiniciador puede ser un compuesto seleccionado de entre benzofenona, laurato de 4-hidroxibenzofenona, estearato de 4-hidroxibenzofenona, laurato de 4-cloro-4'-hidroxibenzofenona, estearato de 4-cloro-4'-hidroxibenzofenona, 4,4'-dimetilbenzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, 4-clorobenzofenona, 4-fluorobenzofenona, 4-fluoro-4'-hidroxibenzofenona, 4,4'-dialiloxibenzofenona, Omnipol BP y Genopol BP. Omnipol BP es el compuesto:



Genopol BP es el compuesto:



30 Por ejemplo, cuando el fotoiniciador es Omnipol BP, se obtiene un valor de reticulación satisfactorio para el polímero de poliolefina y podemos cumplir con el requisito de la norma NSF 61 sobre residuos, p. ej. en el caso de que se use

en una tubería de la invención que comprende un depurador.

Las tuberías poliméricas de la invención comprenden un depurador, por ejemplo uno o más depuradores; p.ej. por lo menos 1, por lo menos 2, por lo menos 3, por lo menos 4 o por lo menos 5 depuradores; donde el depurador se selecciona de entre alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, OCN-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, isocianato de cicloalquilo, isocianatos multifuncionales, isocianatos oligoméricos e isocianato polimérico y/o epóxido cicloalifático y/o un cicloalquiloetano, y/o nanopartículas, en donde las nanopartículas se definen como material que tiene una dimensión inferior a 200 nm y se seleccionan de entre nanoarcillas y óxido de aluminio. De acuerdo con la presente invención, el depurador (o la cantidad total de depuradores) está presente en una cantidad de entre 0,01 % y 2 % en peso. Por ejemplo, el depurador puede estar presente en una cantidad de entre 0,2 % y 1 % en peso, de entre 0,3 % y 0,7 % en peso, p. ej. de aproximadamente 0,5% en peso.

Sin respaldo teórico, se piensa que la migración y la lixiviación de cualquier residuo del fotoiniciador que quede después de la reticulación de la tubería polimérica se reduce sustancialmente mediante la interacción con el depurador. En el caso de que el depurador sea una especie de extrusión reactiva, la interacción se basa en una reacción. Por ejemplo, en el caso de que la especie de extrusión reactiva sea un isocianato de alquilo, el isocianato de alquilo puede reaccionar con un grupo hidroxilo de un fotoiniciador o un grupo hidroxilo residual de un fotoiniciador para formar un enlace covalente. Por ejemplo, un isocianato de alquilo reaccionaría con hidroxibenzofenona para formar un enlace uretano entre el grupo alquilo del isocianato y la benzofenona. De manera similar, en el caso de que la especie de extrusión reactiva sea un epóxido (p. ej., un epóxido de cicloalquilo), el resto epoxi puede reaccionar con un sustituyente apropiado del fotoiniciador (o residuo del fotoiniciador) para formar un enlace covalente.

Sin pretender limitarse a teoría alguna, se cree que los grupos alquilo o cicloalifáticos de las especies reactivas de extrusión contribuyen a reducir la lixiviación de los residuos de la matriz polimérica después de la reacción para formar un enlace covalente. Por ejemplo, se cree que los grupos alquilo o cicloalifáticos de las especies de extrusión reactivas proporcionan una porción del compuesto que es compatible con un polímero estructural de poliolefina (por ejemplo, un polietileno). Esta compatibilidad proporciona un nivel de miscibilidad y homogeneidad en la mezcla de polímeros que evita la lixiviación de las especies de extrusión reactivas y cualquier residuo adherido fuera de la tubería.

Las especies de extrusión reactivas pueden comprender (o ser) un isocianato de alquilo, isocianato de cicloalquilo, un isocianato oligomérico y/o isocianato polimérico. Un isocianato de alquilo o isocianato de cicloalquilo puede ser un isocianato monofuncional o multifuncional, p. ej. puede ser un diisocianato. El isocianato puede comprender un isocianato de alquilo, p. ej. alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO o p. ej. OCN-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO. El alquilo puede ser de cadena lineal o ramificada. El isocianato de alquilo puede ser un isocianato de alquilo C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>21</sub> o C<sub>22</sub>, p. ej. octadecilsocianato. El isocianato puede comprender un isocianato de cicloalquilo, por ejemplo, diisocianato de isoforona. El isocianato puede comprender un isocianato polimérico, p. ej. un isocianato polimérico basado en diisocianato de hexametileno y/o diisocianato de isoforona. En la presente invención pueden usarse mezclas de isocianatos. Entre los ejemplos de isocianatos se incluyen isocianato de octadecilo, diisocianato de transciclohexano (por ejemplo, disponible de DuPont), Krasol NN32 (9% NCO, basado en MDI, disponible de Cray Valley, Exton, PA, EE.UU.), y poliisocianatos Desmodur disponibles de Bayer Material Science (por ejemplo, Desmodur W, BL 3175A, 4265 SN, DA-L, DN, HL BA, I, N 100, N 3200, N 3300A, N 3400, N 3600, XP 2617 y H).

Son ejemplos de isocianatos útiles en la presente invención, metileno difenil-diisocianato (MDI), Desmodur<sup>®</sup> W (MDI hidrogenado), derivados monoméricos a base de diisocianato de tolueno (TDI), tales como Desmodur<sup>®</sup> T65N, Desmodur<sup>®</sup> T80, Desmodur<sup>®</sup> T100; y L 67 MPA/X, L 67 BA (isocianurato), L 1470 (isocianurato), IL BA (isocianurato), IL EA (isocianurato), IL 1351 (isocianurato), IL 1351 EA (isocianurato), IL 1451 (isocianurato), IL 1451 EA (isocianurato), HL BA (isocianurato), HL EA (isocianurato), y prepolímeros a base de TDI, tales como Desmodur<sup>®</sup> E 15, Desmodur<sup>®</sup> E 14, Desmodur<sup>®</sup> E 1361 MPA/X, Desmodur<sup>®</sup> E 1361 BA, Desmodur<sup>®</sup> E 1160, Desmodur<sup>®</sup> E 1750 PR, Desmodur<sup>®</sup> E 1660, Desmodur<sup>®</sup> E XP 2606, y productos monoméricos de diisocianato de difenilmetano (MDI), tales como Desmodur<sup>®</sup> 44M, Desmodur<sup>®</sup> 44MC, Desmodur<sup>®</sup> 44MN, Desmodur<sup>®</sup> LS2424, Desmodur<sup>®</sup> 2460M, Desmodur<sup>®</sup> CD-S, Desmodur<sup>®</sup> CD-L y productos MDI poliméricos, tales como Desmodur<sup>®</sup> VK5, Desmodur<sup>®</sup> VK10, Desmodur<sup>®</sup> VK10L, Desmodur<sup>®</sup> VLR10, Desmodur<sup>®</sup> VKS20, Desmodur<sup>®</sup> VKS20F, Desmodur<sup>®</sup> VKS20FH, Desmodur<sup>®</sup> XP2404, Desmodur<sup>®</sup> 44V70L, y productos MDI poliméricos Desmodur, tales como VL, VL50, VL51, VLR10, VLR20, VLR21, XP2551, y prepolímeros a base de MDI, tales como Desmodur<sup>®</sup> VH20N, Desmodur<sup>®</sup> E29, Desmodur<sup>®</sup> PF, Desmodur<sup>®</sup> EXP2753, Desmodur<sup>®</sup> E21, Desmodur<sup>®</sup> XP2665, Desmodur<sup>®</sup> E20100, Desmodur<sup>®</sup> EXP2723, Desmodur<sup>®</sup> E23, Desmodur<sup>®</sup> EXP2727, Desmodur<sup>®</sup> EXP2715, Desmodur<sup>®</sup> E2200/76, Desmodur<sup>®</sup> E22, Desmodur<sup>®</sup> EXP2726, Desmodur<sup>®</sup> M280 y Desmodur<sup>®</sup> VPLS2397, e isocianatos alifáticos, tales como Desmodur<sup>®</sup> H, Desmodur<sup>®</sup> Yo, Desmodur<sup>®</sup> W/1, y Desmodur<sup>®</sup> isocianatos BIURET N - BASADOS EN HDI tales como N100, N75MPA/X, N75MPA, N75BA, N3200; y Desmodur<sup>®</sup> N – Isocianatos de biuret basados en HDI, tales como N3300, N3390BA/SN, N3390BA, N3600, N3790BA, N3800, N3900, XP2675, XP2580, N3400, XP2730, XP2679, XP2714 y Desmodur<sup>®</sup> Z - Isocianatos de biuret basados en IPDI, tales como Z4470SN, Z4470MPA/X, Z4470BA, XP2565, XP2489, NZ1 y prepolímeros a base de isocianatos alifáticos, tales como Desmodur<sup>®</sup> EXP2747, Desmodur<sup>®</sup> E305, Desmodur<sup>®</sup> XP2617, Desmodur<sup>®</sup> XP2599, Desmodur<sup>®</sup> E3265MPA/SN, Desmodur<sup>®</sup> E3370, Desmodur<sup>®</sup> VPLS2371, Desmodur<sup>®</sup> XP2406, y poliisocianatos BAYHYDUR, tales como 3100, 304, 305, 401-70, XP2451, XP2487/1, XP2547, XP2655, XP2700, XP2759, y poliisocianatos Desmodur<sup>®</sup> basados en D, tales como DA-L y DN, y materiales Desmodur<sup>®</sup> R, tales como RC, RN, RE, RFE y poliisocianatos Desmodur<sup>®</sup> BL bloqueados, tales como BL1100/1, BL1265MPA/X, BL3175SN, BL4265SN, BL5375, BL3575/1, PL350, PL340, BL3370MPA,

BL3475BA/SN, BL3272MPA, VPLS2078/2, Desmocap® 11, Desmocap® 1190, Desmocap® 12, BL5140, BL2805XP, BL5335, VPLS2310, BL2781XP, BLXP2706, BL2810XP y resinas BAYTHERM, tales como 3146, 2782XP e isocianatos bloqueados Crelan®, tales como EF403, UI, NI-2, VPLS2256 y NW-5; todos los cuales están disponibles de Bayer Materials Science. Son ejemplos de otros isocianatos útiles en la presente invención, Rubinate M, Rubinate 5025, Rubinate 1245, Rubinate 1820, Rubinate 9016, Rubinate 9257, Rubinate 44, Rubinate 1680, Rubinate 9447, Rubinate 9480, Rubinate 9495, Rubinate 9009, Rubinate 9259, Rubinate 9041, Rubinate 9236, Rubinate 9040, Rubinate 9272, Rubinate 9511, Rubinate 9234, Rubinate 9271, Rubinate 1790, Rubinate 1670, Rubinate 1209, Rubinate 9465, Rubinate 1234; Suprasec 5025, Suprasec 9615, Suprasec 9582, Suprasec 9602, Suprasec 2004, Suprasec 9150, Suprasec 9561, Suprasec 9603, Suprasec 9608, Suprasec 9616, Suprasec 9611, Suprasec 9584, Suprasec 9610, Suprasec 2496, Suprasec 9600, Suprasec 9577, Suprasec 2029, Suprasec 7316, Suprasec 7507 y Suprasec 9612; todos los cuales están disponibles de Huntsman Corporation, Michigan, EE.UU.

Las especies de extrusión reactivas pueden comprender (o ser) un epóxido u otro derivado de éter cíclico (por ejemplo, un oxetano); por ejemplo, un epóxido de cicloalquilo o un derivado de éter de cicloalquilo (por ejemplo, un oxetano de cicloalquilo). Son ilustrativos de epóxidos cicloalifáticos útiles en la presente invención, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano, adipato de bis-(3,4-epoxiciclohexilo), 3,4-epoxi-ciclobexano-carboxilato de metilo, 3,4-epoxi-ciclohexano-carboxilato de etilo, 4-epoxiciclohexano-carboxilato, 3,4-epoxiciclohexano-carboxilato de propilo, 3,4-epoxiciclohexano-carboxilato de isopropilo, n-butil-, s-butil-, y t-butil-3,4-epoxiciclohexano-carboxilato; los diversos amil- y hexil-3,4-epoxiciclohexano-carboxilatos, carboxilato de metil-3,4-epoxi-3-metil-ciclohexano, carboxilato de etil-3,4-epoxi-3-metil-ciclohexano, carboxilato de metil-3,4-epoxi-4-metil-ciclohexano, carboxilato de etil-3,4-epoxi-4-metil-ciclohexano, carboxilato de butil-3,4-epoxi-3-metil-ciclohexano, carboxilato de butil-3,4-epoxi-4-metil-ciclohexano, carboxilato de metil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano, carboxilato de etil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano, carboxilato de butil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano, dicarboxilatos de dialquil-4,5-epoxiciclohexano-1,2-dicarboxilatos, así como dialquil-4,5-epoxiciclohexano-1,2-dicarboxilatos mixtos, y similares. Se pueden emplear mezclas de epóxidos cicloalifáticos y/o éteres cíclicos. Otro epóxido que se puede usar como especie de extrusión reactiva es el éter alil-glicídico.

El depurador puede comprender (o ser) nanopartículas, por ejemplo, nanopartículas inorgánicas. Las nanopartículas se definen como materiales que tienen una dimensión inferior a 200 nm. Sin respaldo teórico, se cree que las nanopartículas pueden actuar adsorbiendo residuos del fotoiniciador u otros componentes polares, lo que reduce la lixiviación de los residuos del fotoiniciador de la matriz polimérica hacia cualquier fluido (por ejemplo, agua) que resida en la tubería. Los resultados mejorados obtenidos con nanopartículas pueden deberse en parte a su relación de aspecto extremadamente alta en comparación con los rellenos convencionales.

Las nanopartículas que se usan como depuradores en la presente invención se seleccionan de entre nanoarcillas (por ejemplo, arcillas intercaladas y exfoliadas (deslaminadas) (silicatos en capas)) y óxido de aluminio. Preferiblemente, por lo menos 50 % de las nanopartículas tienen menos de aproximadamente 20 capas de espesor, en donde las capas de nanopartículas presentan un espesor unitario de entre aproximadamente 0,7 nm y 1,2 nm.

Las nanopartículas pueden ser silicatos en capas. Los compuestos de silicato en capas de polímero se pueden dividir en tres tipos generales; compuestos donde el silicato en capas actúa como un relleno normal, nanocompuestos intercalados que consisten en una inserción regular del material polimérico entre las capas de silicato y nanocompuestos exfoliados donde las capas de 1 nm de espesor se dispersan en el material polimérico formando una estructura monolítica a microescala. Los tres tipos pueden usarse en las tuberías de la presente invención. Se cree que los silicatos en capas resultan especialmente beneficiosos en las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención debido a su gran área superficial en comparación con algunas otras nanopartículas.

Pueden utilizarse cualesquiera nanopartículas de silicato en capas adecuadas como nanopartículas en la tubería de plástico de la invención. En la presente especificación, la expresión "silicatos en capas" incluye arcillas y minerales naturales, por ejemplo, montmorillonita y talco, y también silicatos en capas sintéticos, tales como magadiita, mica, laponita y fluorohectorita. Estos silicatos estratificados pueden someterse a diversos tratamientos superficiales con agentes humectantes o de revestimiento orgánicos, según corresponda, para introducir grupos polares colgantes. También pueden usarse mezclas de diferentes silicatos en capas y mezclas de silicatos en capas con otras nanopartículas.

Entre los ejemplos de nanopartículas adecuadas se incluyen montmorillonitas, tales como Cloisite 6A y Cloisite 15A (montmorillonita de sodio modificada con una sal de amonio cuaternario) fabricadas por Southern Clay Products. Entre otros ejemplos de nanopartículas adecuadas se incluyen partículas de óxido de aluminio y/o una nanoarcilla, tal como Nanomer 1.31 PS, nanoarcilla modificada en la superficie (producto Aldrich nº 682632, disponible de Sigma-Aldrich, St-Louis, MO, EE.UU. el 04/01/2013).

Las tuberías poliméricas de la invención pueden comprender un coagente, por ejemplo uno o más coagentes; p. ej. por lo menos 1, por lo menos 2, por lo menos 3, por lo menos 4 o por lo menos 5 coagentes tal como se define en el presente documento. Los coagentes seleccionados (monómeros y/u oligómeros) utilizados en las formulaciones de la presente invención comprenden por lo menos un doble enlace polimerizable o grupo reactivo. El coagente proporciona reticulaciones adicionales entre las cadenas de poliolefina del polímero estructural de poliolefina. De esta manera, el coagente actúa fomentando y mejorando la eficiencia del procedimiento de reticulación, p. ej. en donde 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 de entre 0,02 % y 10 % en peso. Por ejemplo, el coagente puede estar presente en una cantidad de entre 0,1 % y 5 % en peso, de entre 0,2 % y 1 % en peso, de entre 0,3 % y 0,7 % en peso, p. ej. de aproximadamente 0,5 % en peso.

5 El coagente se puede seleccionar de entre coagentes que comprenden grupos reactivos, tales como acrilatos, aliléteres, polibutadienos, éteres vinílicos, y también aceites vegetales insaturados, tales como aceite de soja. Por ejemplo, el coagente se puede seleccionar de entre acrilatos, éteres alílicos, polibutadienos y éteres vinílicos. El coagente puede comprender un doble enlace carbono-carbono reactivo. Un doble enlace carbono-carbono reactivo puede ser un doble enlace carbono-carbono que sea un enlace carbono-carbono terminal. Un doble enlace carbono-carbono reactivo puede ser un doble enlace carbono-carbono en el que uno de los átomos de carbono comprende dos  
10 átomos de hidrógeno geminales.

El coagente puede comprender múltiples dobles enlaces. Los presentes inventores han encontrado que ello 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 de polímero que contenga restos insaturados, se pueden usar dentro del marco de la presente invención y típicamente cumplirán con los requisitos de la norma NSF  
15 61 en su uso en tuberías de la invención.

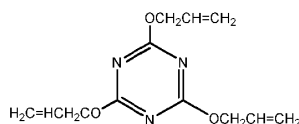
Por ejemplo, se puede usar una amplia variedad de acrilatos como coagentes y entre ellos se incluyen: diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol 200, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de trietileno, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de bisfenol-A etoxilado, (mono)dimetacrilato de propilenglicol,  
20 diacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de di-trimetilolpropano, triacrilato de isocianurato de tris(hidroxietilo), hidroxipentaacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol-200, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de polietilenglicol-600, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metacrilato de bisfenol-A etoxilado, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,4-butanodiol,  
25 dimetacrilato de dietilenglicol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, diacrilato de pentaeritritol, (met)acrilatos de aminoplasto, aceites de acrilatos, tales como soja aceite de ricino, etc. Entre otros compuestos polimerizables aplicables se incluyen metacrilamidas, maleimidias, acetato de vinilo, vinilcaprolactamo, tioles y politioles. Los derivados de estireno también son fácilmente aplicables en el marco de la presente invención.

30 El coagente puede ser un oligómero o un prepolímero. Por ejemplo, el coagente puede ser un oligómero o un prepolímero que tenga funcionalidad de acrilato, p.ej seleccionado de entre acrilatos de poliuretano, acrilatos de epoxi, acrilatos de silicona y acrilatos de poliéster. Entre otros coagentes ejemplares se incluyen resinas epoxi (met)acriladas, 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.).  
35

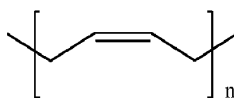
Por ejemplo, los presentes inventores han utilizado polibutadieno-Ricon 152 y han obtenido un valor de CCL de 80 % y un pase en la prueba según la norma NSF 61 y una tubería transparente en términos de color. Del mismo modo, los presentes inventores han utilizado triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y han obtenido un valor de CCL aceptable  
40 y un pase en la prueba según la norma NSF 61 y una tubería transparente en términos de color.

Entre otros ejemplos de coagentes de uso en la invención se incluyen los siguientes:

Cianurato de trialilo:

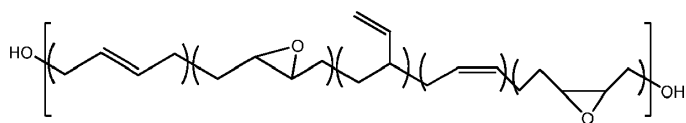


Polibutadieno:



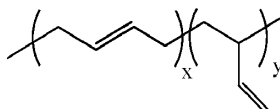
45 en donde n se selecciona de manera que el peso molecular medio sea de entre aproximadamente 2.000 y aproximadamente 10.000 g/mol, preferiblemente de entre aproximadamente 4.000 y aproximadamente 7.000 g/mol, p. ej. el peso molecular medio puede ser de entre 3000 y 5000 g/mol.

Polibutadieno terminado en hidroxilo y epoxidado (Poly BD 600E):



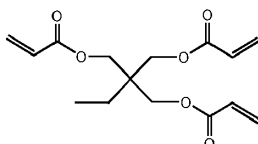
que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 2.100 g/mol.

Polibutadieno-Ricon:

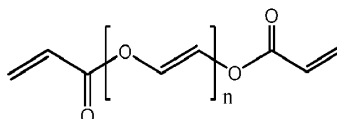


- 5 en donde x e y se seleccionan de manera que el peso molecular promedio sea de entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 10.000 g/mol, preferentemente de entre aproximadamente 2000 y aproximadamente 7000 g/mol. Por ejemplo, polibutadieno-Ricon 142 de peso molecular promedio 4100 g/mol (n° CAS: 9003-17-2). Polibutadieno-Ricon 152 de peso molecular promedio 2900 g/mol (n° CAS 9003-17-2). Polibutadieno-Ricon 156 de peso molecular medio 2.900 g/mol. Polibutadieno-Ricon 157 de peso molecular medio 1.800 g/mol.

- 10 Triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA):



Diacrilato de poli(etilenglicol) (n° CA: 26570-48-9):



donde n se selecciona de manera que el peso molecular medio sea de aproximadamente 575 g/mol.

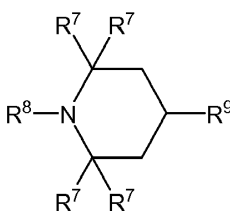
- 15 Diacrilato de polibutadieno (n° CAS: 9003-17-2) de peso molecular promedio de 2.200 g/mol.

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

- 20 Las tuberías poliméricas de la invención pueden comprender un fotoestabilizador de amina impedida (HALS), por ejemplo, uno o más HALS; p. ej. por lo menos 1, por lo menos 2, por lo menos 3, por lo menos 4 o por lo menos 5 HALS como se define en el presente documento. Las HALS son compuestos en los que un grupo amino está estéricamente impedido por grupos funcionales contiguos. Las propiedades físicas de los polímeros estructurales como el PE pueden tender a degradarse con el tiempo cuando se exponen a longitudes de onda de luz ultravioleta (UV). El uso de HALS en la mezcla de polímeros interfiere con esta degradación y facilita el mantenimiento de las propiedades estructurales del polímero a lo largo del tiempo. La cantidad total de HALS (p. ej., uno o más de los HALS indicados en el presente documento) puede ser de entre 0,05 % y 1 % en peso, de entre 0,05 % y 0,5 % en peso, de entre 0,07 % y 0,3 % en peso, de entre 0,1 % y 0,25 % en peso, o de entre 0,1 % y 0,2 % en peso; o de aproximadamente 0,1 % en peso, o de aproximadamente 0,15 % en peso.

- 30 Se indican ejemplos de HALS en el documento n° WO 2010/138816 A1, que se incorpora como referencia en su totalidad. Por ejemplo, el documento n° WO 2010/138816 A1 indica, en el párrafo en las páginas 15 a 17, HALS que pueden usarse en las tuberías de la invención.

Los HALS pueden comprender un grupo piperidina. En algunas de tales realizaciones, el HALS puede ser un compuesto de la siguiente fórmula:



Cada R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> puede ser hidrógeno o un resto alifático C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado. R<sup>9</sup> puede ser un resto alifático C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, tal como un hidrocarburo (que consiste únicamente en carbono e hidrógeno), un éster, un éter u otro grupo funcional adecuado.

5 En algunas realizaciones, por lo menos uno de los grupos R<sup>7</sup> en cada una de las posiciones 2 y 6 es un resto alifático C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal, ramificado o cíclico saturado o insaturado, mientras que en otras realizaciones ambos grupos R<sup>7</sup> en cada una de las posiciones 2 y 6 es un resto alifático C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado. En un ejemplo, uno o ambos grupos R<sup>7</sup> en las posiciones 2 y 6 en el anillo de piperidina son grupos alquilo (p. ej., un grupo metilo o etilo) y R<sup>8</sup> es un hidrógeno, o grupo metilo o etilo.

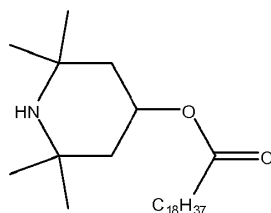
10 R<sup>9</sup> puede ser un grupo funcional alifático lineal o ramificado de cadena larga (C<sub>6</sub> o mayor, C<sub>8</sub> o mayor, C<sub>12</sub> o mayor, o C<sub>16</sub> o mayor), por lo menos una porción del cual es compatible con un polímero estructural de poliolefina no polar, tal como PE. R<sup>9</sup> puede incluir una estructura alicíclica, tal como un segundo anillo de piperidina. En el caso de que R<sup>9</sup> incluya un anillo de piperidina, una porción de R<sup>9</sup> 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 (por ejemplo, puede contener un doble enlace C-C, tal como metileno). Además, R<sup>9</sup> también puede estar incluido en otras posiciones en el anillo de piperidina, por ejemplo en una cualquiera, en dos cualesquiera o en las tres posiciones 3, 4 y 5 en el anillo de piperidina.

15 R<sup>9</sup> puede ser un éster de fórmula -R<sup>10</sup>C(O)O<sup>11</sup> o -R<sup>11</sup>C(O)O<sup>10</sup>. R<sup>10</sup> 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 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> saturado o insaturado) que funciona como un grupo puente entre el resto éster y el anillo de piperidina.  
 20 R<sup>11</sup> puede ser un resto C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> que contiene carbono saturado o insaturado, por ejemplo, un grupo funcional alifático (p. ej., un grupo alifático lineal, ramificado o cíclico). R<sup>11</sup> junto con el átomo de carbono del resto éster puede formar un éster saturado o insaturado C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>.

Otros ejemplos de uso de HALS en la presente invención son los siguientes:

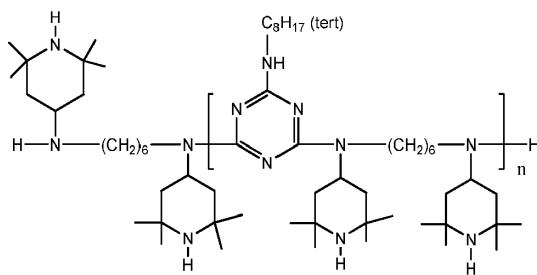
Cyasorb 3853, que puede estar representado por la fórmula:

25



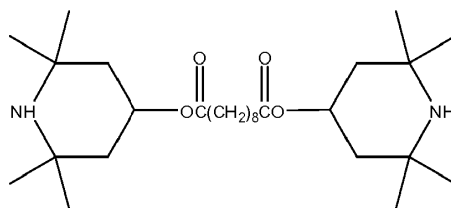
que tiene un peso molecular de 379 g/mol.

Chimassorb 944LD, que puede representarse mediante la fórmula:



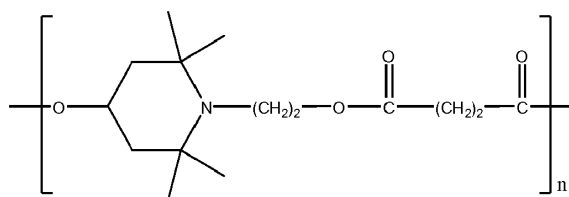
que tiene un peso molecular de 2000 a 3100 g/mol.

30 Tinuvin 770, que puede representarse mediante la fórmula:



que tiene un peso molecular de 481 g/mol.

Tinuvin 622, que puede representarse mediante la fórmula:



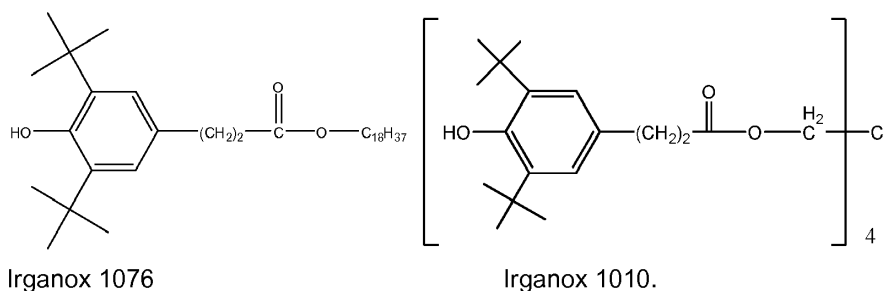
que tiene un peso molecular de 3100 a 4000 g/mol.

5 Sin respaldo teórico, se cree que la estructura del HALS de la invención contribuye a reducir la lixiviación de la matriz polimérica. Por ejemplo, se cree que las porciones de ácidos grasos de cadena relativamente larga que no actúan como grupos puente en HALS Cyasorb 3853 proporcionan una porción del compuesto que es compatible con un polímero estructural de poliolefina (por ejemplo, un polietileno). Esta compatibilidad proporciona un nivel de miscibilidad y homogeneidad en la mezcla de polímeros que mejora la resistencia al estallido de la tubería terminada y previene y/o reduce la lixiviación de Cyasorb 3853 en el agua que reside dentro de la tubería.

10 Las tuberías poliméricas de la invención pueden comprender un antioxidante, por ejemplo uno o más antioxidantes fenólicos; p. ej. por lo menos 1, por lo menos 2, por lo menos 3, por lo menos 4 o por lo menos 5 antioxidantes, tal como se define en el presente documento. Se pueden usar antioxidantes para conservar la mezcla de polímeros durante el procedimiento de producción, por ejemplo, en el caso de que la mezcla de polímeros se exponga al calor y a la presión elevados del procedimiento de extrusión. Específicamente, las propiedades mecánicas de algunos polímeros estructurales, tales como el PE, tenderán a deteriorarse debido a la degradación oxidativa cuando se exponen al calor y a la presión. Por ejemplo, en algunos casos el deterioro se manifestará como la formación de cadenas más cortas, disminuyendo efectivamente el peso molecular promedio del polímero estructural y modificando las características del polímero estructural. Los antioxidantes actúan para impedir o limitar dicho deterioro.

20 Los antioxidantes también pueden facilitar el mantenimiento de las propiedades de la tubería a lo largo del tiempo, especialmente en el caso de que la tubería se exponga a cloro u otros agentes oxidantes. En un ejemplo, un fluido (por ejemplo, agua potable) que está presente en la tubería puede contener agentes oxidantes, tales como el cloro, que con el tiempo puede tender a oxidar y descomponer un polímero estructural como el PE. Tal oxidación puede provocar la degradación de las propiedades del polímero estructural y de la tubería acabada. En algunos ejemplos, los antioxidantes tienden a conservar las propiedades del polímero estructural en presencia de un entorno oxidativo. La cantidad total de antioxidante (p. ej., uno o más cualesquiera de los antioxidantes indicados en el presente documento) puede ser de entre 0,1 % y 1 % en peso, de entre 0,25 % y 0,75 % en peso, de entre 0,2 % y 0,6 % en peso, de entre 0,38 % y 0,57 % en peso, o de aproximadamente 0,5 % en peso.

30 Entre los antioxidantes adecuados se incluyen antioxidantes fenólicos. Se describen ejemplos de tales antioxidantes en el documento nº WO 2010/138816 A1, que se incorpora como referencia en su totalidad. Por ejemplo, el documento nº WO 2010/138816 A1 indica, en el párrafo [0048] de las páginas 12 a 14, antioxidantes que pueden usarse en las tuberías de la invención. Entre los ejemplos de antioxidantes que se pueden usar en las tuberías poliméricas de la invención se incluyen:



Irganox 1076

Irganox 1010.

35 Determinadas tuberías de la invención que comprenden un estabilizador de luz de amina impedida y/o un antioxidante pueden proporcionar una resistencia a la oxidación medida en la prueba OR (descrita bajo el subtítulo "Ensayos", posteriormente) 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. Determinadas combinaciones de AO/HALS también pueden proporcionar más de 60 minutos, más de 75 minutos, más de 90 minutos, más de 100 minutos o más de 125 minutos en la prueba OIT.

40 Las tuberías de la invención pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo, las tuberías pueden comprender coadyuvantes de procesamiento, p. ej. fluoropolímeros. Por ejemplo, las tuberías de la presente invención pueden comprender un fluoropolímero que se selecciona de entre aditivos de procesamiento de polímeros 3M™ dinamar™, p. ej. dinamar™ de 3M™, p.ej. el aditivo de procesamiento de polímeros FX 9613 (disponible de 3M Center, St. Paul, MN). En el caso de que la tubería comprenda por lo menos un coadyuvante de procesamiento, el coadyuvante de procesamiento puede estar presente a un nivel de entre 0,01 % y 1 % en peso, por ejemplo, de entre 0,01 % y 0,5 % en peso; p. ej. entre 0,02 % y 0,4 % en peso, o entre 0,02 % y 0,1 % en peso.

Las composiciones de materiales para las tuberías incluyen combinaciones de por lo 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, más preferentemente polietileno, uno o más fotoiniciadores, coagentes (monómeros y/u oligómeros insaturados y/o polímeros insaturados), uno o más antioxidantes, y coadyuvantes de procesamiento. En el caso de tuberías de agua potable, los componentes requeridos incluyen, además, estabilizadores frente a la luz, tales como estabilizadores frente a la luz de amina impedida, y uno o más depuradores. Todos estos componentes pueden ser tal como se ha definido anteriormente.

#### Métodos

Las tuberías se pueden fabricar de acuerdo con un método o procedimiento de la invención. El procedimiento de la presente invención requiere una extrusora de doble husillo corrotatorio para producir tuberías de PEX a partir de una mezcla de extrusión, que comprende el polímero estructural de poliolefina, un fotoiniciador en una cantidad de entre 0,02 % y 3 % en peso y un depurador en una cantidad de entre 0,01 % y 2 % en peso, y un coagente en una cantidad de entre 0,02 % y 10 % en peso, en el que el coagente comprende por lo menos un doble enlace carbono-carbono y un antioxidante fenólico en una cantidad de entre 0,1 % y 1 % en peso, donde el fotoiniciador es un compuesto de fórmula I como se ha definido anteriormente y donde el depurador se selecciona de entre (alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)NCO, OCN(alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)NCO, isocianato de cicloalquilo, isocianatos multifuncionales, isocianatos oligoméricos e isocianato polimérico y/o epóxido cicloalifático y/o un cicloalquiloetano, y/o nanopartículas, en donde las nanopartículas se definen como material que tiene una dimensión inferior a 200 nm y se seleccionan de entre nanoarcillas y óxido de aluminio. Según una realización, el procedimiento requiere la presencia de por lo menos un irradiador de UV para lograr la reticulación. El proceso puede incluir una bomba de engranajes para garantizar la consistencia del extruido. El procedimiento se basa en la reticulación fotoinducida (por irradiación de luz UV), que es muy rápida y tiene flexibilidad en la elección del material. Sin embargo, no se produce reticulación prematura en la extrusora.

Los detalles específicos del aparato de la invención se pueden observar en el diagrama de flujo de la figura 1 y en el dibujo esquemático de la figura 2 y la figura 3. El aparato de la invención normalmente se dispone "en línea" como una sola línea de producción, por ejemplo, para proporcionar mayor comodidad. Sin embargo, con el fin de proporcionar una mayor claridad a los dibujos esquemáticos, el aparato se muestra dividido entre la figura 2 y la figura 3. Con referencia a las figuras 1 a 3, el aparato normalmente incluye los siguientes componentes:

(A) Mezcla por lotes: polímero estructural de poliolefina (p. ej., HDPE), junto con fotoiniciadores, y opcionalmente uno o más de entre un antioxidante (AO), un estabilizador frente a la luz, tal como un estabilizador frente a la luz de amina impedida (HALS), uno o más coagentes y uno o más coadyuvantes de procesamiento, para formar la formulación. En el caso de que se utilice un depurador, el depurador también puede incluirse en la formulación. Estos componentes se pueden premezclar en un mezclador rotatorio. Los componentes pueden ser los componentes de una tubería de la invención como se describe en el presente documento.

(B) Alimentación: el material mezclado se dosifica en la garganta de alimentación de extrusión 2.

(C) Extrusión de doble husillo corrotatorio: se utiliza una extrusora 3 de doble husillo corrotatorio para fundir, mezclar y dosificar el material. Con la tecnología de diseño de tornillo modular corrotatorio, la influencia en las propiedades de procesamiento del material se puede lograr mediante la alteración de la configuración del tornillo. La influencia en las propiedades de procesamiento del material también se puede lograr por separado funcionando a RPM variables y/o modificando los valores de temperatura del cilindro individual. La alta flexibilidad en la producción y las velocidades de línea son características clave 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 materiales al cabezal de troquel 5.

(E) Cabezal de matriz: el cabezal de matriz 5 puede tener un diseño de mandril en espiral y se conecta directamente después de la bomba de engranajes 4. Aquí es donde el polímero se moldea en un perfil de tubería, a través de una punta y matriz unidas en el extremo. La punta y matriz se mecanizan a las dimensiones especificadas según sea necesario.

(F) Cámara de curado con irradiadores de UV: directamente después de la punta y la matriz, la tubería extruida se introduce en una unidad 6 del irradiador de UV de alta energía. Este irradiador hace posible una reticulación eficiente y a alta velocidad. La unidad de irradiación 6 puede comprender una serie de módulos de irradiación que se ensamblan en serie, en la que cada módulo de irradiación es contiguo al módulo anterior, de modo que la tubería esté expuesta constante y consistentemente a un nivel controlado de radiación UV. También se pueden usar otras disposiciones de lámparas UV, tal como contemplaría el experto en la materia. La unidad de irradiación 6 puede comprender lámparas UV alimentadas por microondas, por ejemplo, lámparas alimentadas por microondas de alta eficiencia.

(G) Accesorio de calibración: las tuberías entran a continuación en la unidad de enfriamiento 8 a través de un dispositivo de calibración 7, donde se calibran y fijan las dimensiones de la tubería.

(H) Unidad de enfriamiento: el enfriamiento se lleva a cabo mediante una unidad de enfriamiento 8. La unidad de enfriamiento puede comprender una fila de baños de agua de enfriamiento por aspersion.

(I) Bobina de recogida: al final de la línea de producción, típicamente una bobinadora 9 recibe y coloca las tuberías en bobinas.

5 El procedimiento se basa en el uso de una formulación de tubería fotorreticulable a la que se agrega un fotoiniciador (PI). El PI interactúa con la radiación UV para inducir la reticulación de la formulación de la tubería para formar polietileno reticulado, es decir, PEX. Junto con otros aditivos mezclados con la formulación (cuando están presentes), la presencia del fotoiniciador permite reticular la tubería en la totalidad de las paredes de la tubería. Las tuberías se pueden formular de acuerdo con las composiciones y componentes indicados anteriormente en el presente documento. También se pueden formar tuberías usando las formulaciones de los ejemplos.

10 Los tornillos gemelos utilizados en la extrusora se pueden construir en principio de dos formas diferentes: con un diseño corrotatorio o con un diseño contrarrotatorio. La opción seleccionada en el caso de la presente invención es crítica por varias razones. Por lo general, se esperaría que un tornillo contrarrotatorio sea una bomba de material eficiente en comparación con una extrusora de un solo tornillo o una extrusora RAM. Esto significa que se esperaría que aumentara la productividad, es decir, la velocidad de la línea. Sin embargo, los presentes inventores han encontrado que una extrusora corrotatoria es en realidad una herramienta excelente para el desarrollo de materiales avanzados y conduce a un material uniforme, así como a una velocidad de línea superior. Los presentes inventores han encontrado que los tornillos gemelos corrotatorios son excelentes bombas de material para un material, tal como una poliolefina termoplástica. Entre las ventajas de la disposición utilizada en la presente invención se incluyen una excelente homogeneidad de la tubería y una optimización eficiente de las tolerancias de la tubería.

20 Los tornillos gemelos corrotatorios están configurados con una serie de elementos de tornillo a lo largo del eje del tornillo, que pueden combinarse en varias configuraciones diferentes según la naturaleza de la olefina cruda de entrada y los aditivos. El cuerpo de la extrusora de los tornillos gemelos corrotatorios típico está construido con cilindros, que pueden considerarse reactores separados que también brindan la flexibilidad de dedicar uno o más cilindros específicos para el funcionamiento de maneras específicas. Por ejemplo, resulta posible realizar una inyección directa de materias primas en zonas específicas del procedimiento, es decir, hacia el interior de barriles específicos. También resulta posible controlar las condiciones en cada barril de forma independiente.

30 Los dos tornillos corrotatorios paralelos consisten en una serie de elementos de tornillo diseñados. Están dispuestos en un diseño flexible modular con típicamente 10 zonas operativas (barriles). Cada barril puede tener su propio diseño y función (calefacción, enfriamiento, 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 de transporte, es decir, múltiples caminos paralelos a lo largo del eje de la máquina, es decir, no resulta posible la comunicación entre canales. Sin embargo, los tornillos se pueden diseñar abiertos transversalmente con elementos de amasado, lo que brinda la posibilidad de mezclar distributivamente a expensas de la capacidad de generación de presión. La extrusora se puede diseñar para que actúe como una verdadera y eficiente mezcladora. Los tornillos gemelos corrotatorios son bombas de flujo de arrastre con desplazamiento forzado en el engrane.

40 El calor introducido en el procedimiento de la invención está controlado fundamentalmente por la velocidad de corte, es decir, la energía mecánica, opcionalmente complementada con el calor añadido desde fuentes externas (calentamiento de barriles). Se pueden agregar fibras, nanopartículas y/u otros rellenos directamente a la extrusora de manera controlada. La fibra, por ejemplo, puede ser destruida por un tornillo contrarrotante de alto cizallamiento si se mezcla previamente. Sin embargo, para un tornillo corrotatorio, la fibra se puede agregar posteriormente en el procedimiento al final del tornillo. Esto abre la oportunidad de producir tuberías compuestas, como un compuesto homogéneo, en una sola operación. Por consiguiente, en los procedimientos de la invención, se pueden agregar fibra, nanopartículas y/u otros rellenos cerca del extremo del tornillo, lo que reduce el tiempo en que estos componentes están expuestos a fuerzas de corte en comparación con los demás componentes.

45 Los líquidos se pueden añadir de forma controlada, por ejemplo, al final de la extrusora. Se puede aplicar un vacío en una zona específica, lo que hace posible agregar componentes disponibles en forma de lechadas u otros líquidos. Por ejemplo, el disolvente se puede eliminar antes de la salida del extruido de la extrusora de doble husillo. Los pigmentos, estabilizadores, polímeros adicionales de alto rendimiento, etc., también se pueden agregar potencialmente de manera secuencial al procedimiento de extrusión.

50 El aparato utilizado en los métodos de la invención es flexible en términos del procesamiento de diferentes materiales y dimensiones de las tuberías producidas, por ejemplo porque el diseño del tornillo puede modificarse fácilmente rediseñando elementos de tornillo individuales y/o recolocando elementos de tornillo existentes. En principio, esto significa que es posible utilizar la misma extrusora para diferentes dimensiones de tubería, p. ej. con la misma producción de la extrusora (kilogramos/hora (kg/h)) para todas las dimensiones de tubería, lo cual es único en la industria. Por ejemplo, el método de la presente invención se puede llevar a cabo con un rendimiento de la extrusora superior a 100 kg/h, p. ej. superior a 150 kg/h, superior a 200 kg/h, superior a 250 kg/h o superior a 300 kg/h. Por ejemplo, un método de la invención se puede llevar a cabo a una velocidad de extrusión de entre 100 y 500 kg/h, de entre 150 y 450 kg/h o de entre 200 y 400 kg/h. Las dimensiones de la tubería pueden estar comprendidas en el intervalo de entre 1/2" y 8" de diámetro, p. ej. en el intervalo de entre 1/2" y 4" de diámetro.

Se puede extruir una tubería de ½" con 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 se puede extruir una tubería de 4" a una velocidad de aproximadamente 2 m/min.

5 En el método de la presente invención, la extrusión se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 200°C. Por lo tanto, resulta preferente que los aditivos usados en los métodos de la invención, p. ej. uno o más fotoiniciadores y/o co-agentes y/o antioxidantes y/o estabilizadores frente a la luz de amina impedida y/o depuradores y/o coadyuvantes de procesamiento, no están sujetos a vaporización a 200°C.

10 La expresión curado por UV se usa normalmente cuando una combinación de un fotoiniciador y una formulación de laca UV de monómero/oligómero adecuada se expone a radiación ultravioleta para formar recubrimientos delgados de alto rendimiento para diversas aplicaciones bien conocidas y establecidas comercialmente. 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 ejemplo, por 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 15 opcional, facilitan la reticulación de, por ejemplo, polietileno para formar tuberías y tubos de PEX.

### Ensayos

20 Las tuberías de la invención pueden evaluarse en relación con una serie de parámetros mediante la utilización de pruebas estándares que serían conocidas por el experto en la materia. A continuación, se describe una serie de ensayos adecuados y otros ensayos adecuados se han descrito anteriormente bajo el título "Normas y certificaciones para tuberías". Entre los parámetros de interés se incluyen los requisitos de la norma NSF 61 para residuos en agua potable transportada por tuberías y los requisitos de la norma ASTM F2023 de resistencia al cloro. Las normas NSF 61 y ASTM F2023 se incorporan aquí como referencias en su totalidad.

#### (A) Ensayos de funcionalidad del estabilizador

25 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 las tuberías (p. ej., tuberías de PEX), en relación con la degradación oxidativa, p. ej. por cloro en agua potable.

30 Un método para someter a ensayo la estabilidad de una tubería en presencia de un agente oxidante es la prueba de tiempo de inducción oxidativa (TIO). En esta prueba, una muestra del material de la tubería se introduce en un DSC y se mantiene a una temperatura constante de 200°C en una atmósfera rica en oxígeno. Se mide el periodo 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 TIO es la norma ASTM-D3895, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

35 Otra prueba que se realiza en muestras de tuberías para evaluar la resistencia a la oxidación se denomina prueba de resistencia a la oxidación (RO). Esta prueba se describe en la norma ASTM F 2023, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad. Esta prueba introduce agua clorada en una tubería bajo varias combinaciones diferentes de presión y temperatura elevadas hasta que la tubería falla. El tiempo hasta el fallo de la tubería bajo las diferentes combinaciones de temperatura y presión se usa para estimar la vida útil de la tubería.

40 Además, otra prueba descrita en la norma ASTM F 876 es la "Prueba de estabilizador de tensión circunferencial". Esta prueba se utiliza para demostrar la capacidad del material de una tubería 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 de una tubería hecha del compuesto. Se someten a ensayo seis muestras de tubería de forma continua durante 3000 h bajo una tensión circunferencial de 0,70 MPa a 120°C, o durante 8000 h bajo una tensión circunferencial de 0,70 MPa a 110°C. Esta prueba se usa para demostrar la capacidad del compuesto específico para soportar condiciones de temperatura 45 prolongadas establecidas en otras partes de esta norma.

50 En la prueba de estabilizador de tensión circunferencial según la norma ASTM F 876, las tuberías de polietileno de la invención excedieron el estándar y demostraron una estabilización eficaz durante más de 12500 horas. Las tuberías sometidas a ensayo se habían fabricado de acuerdo con el método de doble tornillo corrotatorio de la invención. Las tuberías sometidas a ensayo comprendían polietileno como polímero estructural, 0,75 % en peso de fotoiniciador, 0,5 % en peso de antioxidante fenólico, 0,15 % en peso de HALS y 1 % en peso de un coagente de polibutadieno. Esto es mejor que los resultados obtenidos previamente para otras tuberías fabricadas mediante la utilización de métodos de la técnica anterior y formulaciones diferentes. Por ejemplo, en la prueba de estabilizador de tensión circunferencial según la norma ASTM F 876, las tuberías de polietileno fabricadas con extrusión RAM demostraron una estabilización efectiva durante 3000 a 3500 horas o durante más de 5000 horas.

55 Sin respaldo teórico, se cree que la mejora en este parámetro de rendimiento clave puede deberse a la homogeneidad y distribución mejoradas de las materias primas de las paredes de la tubería. Este efecto está asociado con el método de extrusión de doble husillo corrotatorio combinado con la reticulación fotoinducida para formar una tubería de

poliolefina reticulada. Se cree que esta combinación de características tiene un efecto sinérgico.

*(B) Ensayo de residuos*

Las tuberías de la invención, sometidas a ensayo de acuerdo con un ensayo como se establece en la norma NSF 61, pueden tener niveles de residuos menores o iguales a los niveles mostrados en la Tabla 1.

5 Tabla 1: niveles permisibles máximos de residuos procedentes de tuberías para agua de boca

Nombre químico	n° CAS	NSF TAC (MDWL)	EP MCL	NSF SPAC (MAL)	NSF STEL
Benceno	71-43-2	5 ppb	5 ppb	0,5 ppb	No obtenido
Benzofenona	119-61-9	300 ppb		30 ppb	2000 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

10 Una tubería de la invención, sometida a ensayo según la norma NSF 61, puede tener niveles de benceno inferiores o iguales a 5 ppb, de benzofenona inferiores o iguales a 30 ppb, de benzhidrol inferiores o iguales a 50 ppb, de *p*-hidroxibenzofenona de menos o igual a 10 ppb, de *p*-hidroxibenzhidrol inferiores o iguales a 10 ppb, y de *p*-formilbenzofenona inferiores o iguales a 10 ppb. Por ejemplo, una tubería de la invención sometida a ensayo según la norma NSF 61 puede tener niveles de cada uno de entre benzofenona, benzhidrol, *p*-hidroxibenzofenona, *p*-hidroxibenzhidrol y *p*-formilbenzofenona inferiores o iguales a 10 ppb; p. ej. el nivel de cada uno de estos compuestos puede ser inferior a 5 ppb. Por ejemplo, una tubería de la invención sometida a ensayo según la norma NSF 61 puede tener niveles de cada uno de entre benzofenona y *p*-hidroxibenzofenona inferiores a 8 ppb, p. ej. inferiores a 5 ppb.

15 Por ejemplo, un análisis según la norma NSF 61 para una tubería de PEX de la invención que comprende un depurador de isocianato de octadecilo reveló benzofenona a 5,5 ppb, benzhidrol a 1 ppb, *p*-hidroxibenzofenona a 6 ppm y, *p*-hidroxibenzhidrol a 2,5 ppb.

*(C) Ensayo de homogeneidad de la tubería*

20 La homogeneidad de la tubería se puede determinar mediante el análisis de secciones transversales de la tubería por microscopía FTIR para determinar la distribución de LOS aditivos en el material polimérico en la sección de las paredes de la tubería. Las muestras se preparan para el análisis mediante el corte de secciones transversales delgadas (de aproximadamente 25 µm de espesor) de la pared de la tubería polimérica con una cuchilla. Luego, las secciones transversales se transfieren a una placa de sal de KBr para su análisis con un microscopio FTIR adecuado, por ejemplo, un microscopio FTIR Nicolet iN10 equipado con una platina de mapeo y una cámara de video integrada para ubicar y especificar áreas para el análisis. Se definió un mapa de área para cada muestra que incluyese tanto las paredes internas como las externas. Los datos se recopilaron y procesaron para proporcionar un mapa de área que indicase la distribución de los aditivos analizados dentro de la pared de la tubería.

30 Dicho ensayo se llevó a cabo en una tubería de PEX fabricada de acuerdo con la invención usando una extrusora de doble tornillo corrotatorio y una tubería de PEX correspondiente extruida por una extrusora monohusillo. Los resultados del ensayo de homogeneidad de la tubería indicaron que tanto el antioxidante Irganox 1076 como el estabilizador frente a la luz de amina impedida Cyasorb 3853 estaban más homogéneamente distribuidos en la tubería de PEX de la invención.

*(D) Ensayo de reticulación*

35 El grado de reticulación se puede medir de acuerdo con el protocolo de ensayo establecido en la norma ASTM F 876 en 7,9. Al someterlo a ensayo de esta manera, la tubería de la invención puede tener un grado de reticulación de entre aproximadamente 65 % y aproximadamente 89 %. Por ejemplo, el grado de entrecruzamiento puede medirse en un valor de entre aproximadamente 70 % y aproximadamente 80 %, p. ej. de entre aproximadamente 70 % y aproximadamente 75 %. El grado de reticulación puede ser de aproximadamente 73 %, p. ej. de 73 ± 1% o de 73 ± 0,5%.

*(E) Ensayo de componentes*

Los componentes presentes en una tubería polimérica pueden evaluarse mediante un ensayo que comprende considerar una sección de la tubería, extraer la sección de la tubería con un disolvente orgánico en condiciones controladas y analizar los compuestos extraídos en el disolvente usando una técnica analítica, tal como GC/MS.

- 5 El siguiente método proporciona un protocolo adecuado para la extracción orgánica. Se introdujo 1 g de muestra de tubería en 2 ml de xileno y se dejó que se acondicionase a 70 °C durante 24 horas. Después, la muestra de tubería sólida restante se eliminó (por ejemplo, mediante filtración), proporcionando un extracto que comprendía xileno y componentes extraídos de la muestra de tubería. Si se usa una cantidad diferente de muestra de tubería, la cantidad de xileno puede variar en proporción a la cantidad de muestra de tubería.
- 10 A continuación, el extracto puede analizarse mediante GC/MS para determinar los componentes extraídos de la tubería utilizando métodos estándar. Un método estándar adecuado de análisis de GC/MS se establece en la norma internacional NSF/Norma estándar americana para aditivos de agua potable 61-2011 (10 de junio de 2011) ("NSF 61") en B.7.4.2 "Cromatografía de gases/masa análisis de espectroscopia (GC/MS)" y se especifican más detalladamente en los subtítulos B.7.4.2.1 - B.7.4.2.4 en las páginas B14 a B16, cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia.
- 15

**Ejemplos***Materiales y propiedades*

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

Proveedor	Densidad (g/cc)	Índice de fluidez (g/10 min)	Punto de fusión (°C)	DSC- Cristalinidad (%)
Basell Q456	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
Boreal HE 2550	0,956	6,50	129,35	75,13
PE-RT Basell	0,947	12,40	123,53	66,12

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

Proveedor	Mw	M <sub>n</sub>	Distribución de peso molecular
Basell Q 456	258245	33278	7,76
Basell Q 456B	244299	56576	4,32
Basell New Resin	146730	16434	8,92
Basell Q 471 (Alemania)	165033	22434	7,37
Basell Q 471 (Iowa)	170760	26288	6,826
Borealis HE 1878	228760	24945	9,171
Borealis HE 1878 E	186580	34309	5,439
Borealis HE 2550	207212	37133	5,587
PE-RT Basell	180752	23164	7,804

La Tabla 2 muestra las resinas de PE utilizadas en los ejemplos y proporciona una serie de propiedades de estas resinas, entre ellas densidad, índice de fluidez, 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 mediante cromatografía de permeación en gel.

25

**Ejemplo de Referencia 1: Inyección Directa**

Se llevó a cabo un ensayo para probar el concepto de inyección directa de aditivos en la extrusora. La configuración incluía el uso de una extrusora de doble tornillo de 27 mm, una bomba de engranajes Witte y un cabezal de matriz con diseño de araña para formar una tubería de ½". Luego, la tubería se reticuló mediante la exposición a radiación

ultravioleta. La resina base de HDPE, junto con el auxiliar de procesamiento, se agregaron a la extrusora a través del punto de entrada de la garganta de alimentación de la extrusora. Para todos los demás aditivos, se premezcló una mezcla de 4 componentes (fotoiniciador, coagente, antioxidante y estabilizador frente a la 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 aguas arriba. La inyección directa en la extrusora permitió que estos componentes no se mezclaran previamente con la resina de HDPE y el auxiliar de procesamiento. La mezcla de estos 4 componentes con la resina de HDPE y el auxiliar de procesamiento se produjo estrictamente por la mezcla de los elementos dentro de la extrusora de doble husillo.

Se realizó un experimento de referencia inicial, que involucró la mezcla previa de todos los componentes y la adición de esta mezcla a través del puerto de garganta de alimentación de la extrusora. La formulación de la tubería era la siguiente:

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

Al ejecutar la prueba experimental de inyección directa, se determinó una tasa de alimentación de 2 % en peso de aditivos líquidos, por lo que se pudo obtener la misma proporción de aditivos que en la prueba de referencia inicial. La tasa de alimentación de HDPE y auxiliar de procesamiento también se modificó para considerar este 2 % de adición de aditivos, de modo que se pudiera lograr una comparación exacta entre los dos métodos de fabricación de tuberías. Además de la introducción del material, todas las demás condiciones de procesamiento se mantuvieron iguales para ambos ensayos. El ensayo experimental se realizó durante 1 hora, extrayendo muestras para cubrir todo el rango.

El nivel de reticulación (CCL) para las dos pruebas fue el siguiente. CCL promedio alcanzado en la línea de base ~74%. CCL promedio logrado para inyección directa ~78%. Esto representa un resultado alentador y podría ser una indicación, basada en los CCL dados anteriormente, de que la distribución de los aditivos es más homogénea cuando se utiliza la inyección directa.

Los valores de estallido, térmicos y de TIO en la comparación de que compararon los dos métodos de alimentación fueron muy similares, y los valores de TIO de hecho fueron superiores en las muestras experimentales que en las de control. Esto también es una indicación de que se logró una distribución más homogénea del estabilizador al utilizar la inyección directa.

## Ejemplo 2: Formulaciones de Tubería

### Formulación de referencia 1

Materia prima/compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 10; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,95
Fotoiniciador = Benzofenona	119-61-9	182,22	0,75
Coagente = cianurato de trialilo	101-37-1	249,27	0,75
Antioxidante = Irganox 1010	6683-19-8	1178	0,40
HALS = Chimassorb 944 LD	70624-18-9	2000-3100	0,10
Auxiliar de procesamiento = FX 9613	N / A	N / A	0,05
TOTAL			100
CCL: 77%			
Nota: NSF 61 no determinado.			

### Formulación de referencia 2

Materia prima/compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 10; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	N / A	98,16
Fotoiniciador = Benzofenona	119-61-9	182,22	0,6
Coagente = cianurato de trialilo	101-37-1	249,27	0,6
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531,00	0,5

## ES 2 907 046 T3

HALS = Chimassorb 944 LD	70624-18-9	2000-3100	0,1
Coadyuvante de procesamiento = FX 9613	N / A	N / A	0,04
TOTAL			100
CCL: 74%			
Nota: NSF 61 no determinado.			

### Formulación de referencia 3

Materia prima/Compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 10; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,30
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	1,00
Coagente = Polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Auxiliar de procesamiento = Dynamar FX 9613	N / A	N / A	0,05
TOTAL			100
CCL: 71%			
Nota especial: tubería transparente, sin humos			
Nota: No se dispone de datos NSF 61			

### Formulación de referencia 4

Materia prima/Compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5; Borealis HE 2550	N / A	N / A	97,55
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Auxiliar de procesamiento = Dynamar FX 9613	N / A	N / A	0,05
TOTAL			100
CCL: 75%			
Nota especial: tubería transparente, sin humos			
4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 = 77 ppb			
4-Hidroxibenzofenona: 127 ppb			
Benceno: <1 ppb			

### Formulación de referencia 5

Materia prima/Compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 10; Borealis HE 1878 E	N / A	N / A	97,30
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = Polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Auxiliar de procesamiento = Dynamar FX 9613	N / A	N / A	0,05
TOTAL			100
CCL: 68%			
Nota especial: tubería transparente, sin humos			
4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 = 46 ppb			
4-Hidroxibenzofenona: 85 ppb			
Benceno: 8 ppb			

## ES 2 907 046 T3

### Formulación de referencia 6

Materia prima/Compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 3; Basell Q 456 B (Iowa)	9002-88-4	N / A	97,60
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
TOTAL			100
CCL: 79% Nota especial: tubería transparente, sin humos 4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 = 135 ppb 4-Hidroxibenzofenona: 191 ppb Benceno: <1 ppb			

### Formulación de referencia 7

Materia prima/Compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 3; Basell Q 456 B (Iowa)	9002-88-4	N / A	97,75
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,60
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
TOTAL			100
CCL: 79% Nota especial: tubería transparente, sin humos 4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 = 145 ppb 4-Hidroxibenzofenona: 254 ppb Benceno: 1,2 ppb			

### Formulación de referencia 8

Materia prima/compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 2; Basell Q456 (Iowa)	9002-88-4	N / A	98,00
Fotoiniciador = Benzofenona	119-61-9	182,22	0,75
Coagente = cianurato de trialilo	101-37-1	249,27	0,75
Antioxidante = Irganox 1010	6683-19-8	1178	0,40
HALS = Chimassorb 944	70624-18-9	2000-3100	0,10
TOTAL			100
CCL: 91% Nota: NSF 61 no determinado.			

### Formulación 9 según la presente invención

Materia prima/compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5; Basell LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	96,60
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Nanoarcilla		N / A	1,00
TOTAL			100
CCL: 69%			

## ES 2 907 046 T3

Nota especial: tubería ligeramente amarilla, sin humos  
 4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 < 1 ppb  
 4-Hidroxibenzofenona: 148 ppb  
 Benceno: 3,7 ppb

### Formulación 10 según la presente invención

Materia prima/Compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5; Basell LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	96,10
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = Polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Auxiliar de procesamiento = Dynamar FX 9613	N / A	N / A	0,00
nanoarcilla	N / A	N / A	0,50
TOTAL			100

CCL: 69%

Nota especial: tubería ligeramente amarilla, sin humos  
 4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 < 1 ppb Límite NSF 10 ppb  
 4-Hidroxibenzofenona: 53 ppb  
 Benceno: 4 ppb

### Formulación 11 según la presente invención

Materia prima/Compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5; Basell LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,50
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Auxiliar de procesamiento = Dynamar FX 9613	N / A	N / A	0,00
nanoarcilla		N / A	0,10
TOTAL			100

CCL: 71%

Nota especial: tubería ligeramente amarilla, sin humos  
 4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 < 1 ppb  
 4-Hidroxibenzofenona: 65 ppb  
 Benceno: Sin datos

### Formulación 12 según la presente invención

Materia prima/Compuesto químico	n° CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5; Basell LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,35
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Auxiliar de procesamiento = Dynamar FX 9613	N / A	N / A	0,05
Nanoarcilla (Nanomer 1.31 PS de Aldrich, la superficie modificada contenía 0,5% a 5 % en peso de aminopropiltrióxido de silano, 15 % a 35 % en peso de octadecilamina)		N / A	0,20
TOTAL			100

CCL: 71%

## ES 2 907 046 T3

Nota especial: tubería ligeramente amarilla, sin humos  
 4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 < 1 ppb  
 4-Hidroxibenzofenona: = 85 ppb  
 Benceno: 3 ppb

### Formulación 13 según la presente invención

Materia química prima/compuesto	nº CAS	Mw	% en peso	
PE; IMF = 6,5; Basell LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,05	
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75	
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	-2900	1,00	
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50	
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15	
Auxiliar de procesamiento = Dynamar FX 9613	N / A	N / A	0,05	
Nanoclay (Nanomer 1.31 PS de Aldrich,		N / A	0,50	
	superficie modificada contenía 0,5 % a 5 % en peso de aminopropiltriethoxisilano, 15 % a 35 % en peso de octadecilamina)			
TOTAL				100

CCL: 69%  
 Nota especial: tubería ligeramente amarilla, sin humos  
 4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 < 1  
 4-Hidroxibenzofenona: = 54 ppb  
 Benceno: TBD (2 Semanas)

### Formulación 14 según la presente invención

Materia prima/Compuesto químico	nº CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5; Basell LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,10
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
isocianato de octadecilo	112-96-9	295.50	0,50
TOTAL			100

CCL: 69%  
 Nota especial: tubería transparente, sin humos  
 4-Hidroxibenzhidrol: NSF 61 el día 17 = 2,5 ppb  
 4-Hidroxibenzofenona: = 6 ppb  
 Benceno: 3 ppb

### Formulación 15 según la presente invención

Materia prima/compuesto químico	nº CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5; Basell LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,10
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15

## ES 2 907 046 T3

Oxido de aluminio	1344-28-1	101,96	0,50
TOTAL			100
CCL: 70% Nota especial: tubería transparente; algunos humos del alcohol isopropílico sobre el óxido de aluminio 4-Hidroxi-benzhidrol: NSF 61 el día 17 < 1 ppb 4-Hidroxi-benzofenona: = 92 ppb Benceno: 8 ppb			

### Formulación de referencia 16

Materia prima/compuesto químico	nº CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5; Basell LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,37
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Krasol NN32	N / A	~2100	1,23
TOTAL			100
CCL: 59% Nota especial: tubería transparente, sin humos 4-Hidroxi-benzhidrol: NSF 61 el día 17 = 33 ppb 4-Hidroxi-benzofenona: = 34 ppb Benceno: 6 ppb			

### Formulación de referencia 17

Materia prima/compuesto químico	nº CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 10; Basell Q 471 (Iowa)	25213-02-9	N / A	98,05
Fotoiniciador = Benzofenona	119-61-9	182,22	0,50
Coagente = triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA)	15625-89-5	296,32	0,80
Antioxidante = Irganox 1076	6683-19-8	1178	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Total			100
CCL: 71% Nota especial: tubería transparente, superficie áspera y algunos humos Nota: NSF 61 no determinado.			

### Formulación de referencia 18

Materia prima/compuesto químico	nº CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 3,75; Boreal HE 1878	N / A	N / A	97,35
Fotoiniciador = Omnipol BP	515136-48-8	730	1,00
Coagente = acrilato de polibutadieno	N / A	-2200	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
TOTAL			100
CCL: 82% Nota especial: tubería transparente, sin humos 4-Hidroxi-benzhidrol: 30 ppb 4-Hidroxi-benzofenona: 83 ppb Benceno: <1ppb			

## ES 2 907 046 T3

### Formulación de referencia 19

Materia prima/compuesto químico	nº CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 10; Basell Q 471 (Iowa)	25213-02-9	N / A	98,57
Fotoiniciador = Benzofenona	119-61-9	182,22	0,50
Coagente = cianurato de trialilo	101-37-1	249,27	0,40
Antioxidante = Irganox 1010	6683-19-8	1178	0,28
HALS = Chimassorb 944	70624-18-9	2000-31 00	0,25
TOTAL			100
CCL: 81% Nota especial: tubería transparente, humos Benzhidrol: 3270 ppb Benzofenona: 324 ppb Benceno: 44 ppb			

### Formulación de referencia 20

Materia prima/compuesto químico	nº CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5; Basell LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,60
Fotoiniciador = Genopol BP	N / A	960	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante=Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
TOTAL			100
CCL: 35% Nota especial: tubería ligeramente amarilla, sin humos Nota: NSF 61 no determinado.			

### Formulación de referencia 21

Materia prima/compuesto químico	nº CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 10; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,60
Fotoiniciador = Genopol BP	N / A	960	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
TOTAL			100
CCL: 33% Nota especial: tubería ligeramente amarilla, sin humos Nota: NSF 61 no determinado.			

### Formulación 22 según la presente invención

Materia prima/compuesto químico	nº CAS	Mw	% en peso
PE; IMF = 6,5 LP5465X01 (Iowa)	25213-02-9	N / A	97,10
Fotoiniciador =Omnipol BP	515136-48-8	730	0,75
Coagente = polibutadieno (Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1,00
Antioxidante = Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Epóxido	2386-87-0	252,31	0,25
Oxido de aluminio	1344-28-1	101,96	0,25
TOTAL			100

CCL: 70%  
Nota especial: tubería transparente, sin humos  
4-Hidroxibenzhidrol: 12 ppb  
4-Hidroxibenzofenona: 51 ppb  
Benceno: = 6 ppb

**Ejemplo inventivo 3: velocidades de línea y salida del extrusor**

Las tuberías se fabricaron en una extrusora de doble husillo corrotatorio de acuerdo con los métodos de la invención para diversos tamaños de tubería. Las velocidades de línea y producciones de la extrusora ejemplares fueron los siguientes:

5

Tubería de ½": 30 m/min, 142 kg/h

Tubería de 1": 23 m/min, 348 kg/h

Tubería de 2": 6,5 m/min, 342 kg/h

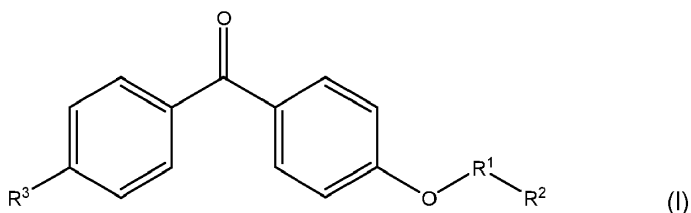
Tubería de 4": 2 m/min, 350 kg/h

10

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

REIVINDICACIONES

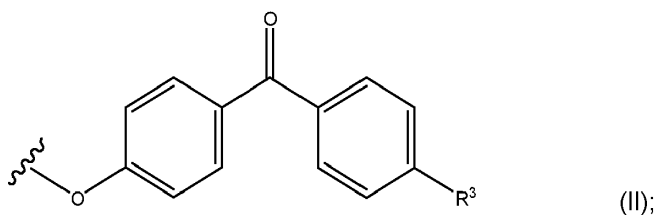
1. Una tubería polimérico formado por:  
 un polímero estructural de poliolefina;  
 un fotoiniciador en una cantidad de entre 0,02 % y 3% en peso, y  
 5 un depurador en una cantidad de entre 0,01 % y 2% en peso,  
 donde el fotoiniciador es un compuesto de fórmula I:



en la que:

R<sup>1</sup> se selecciona de entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(C=O)[O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>p</sub>O(C=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -(C=O)-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> y -(C=O)-alquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>,

10 R<sup>2</sup> se selecciona de entre -H, -OH, -halo, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, y la fórmula II:



R<sup>3</sup> se selecciona de entre -H, -halo, -OH, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y -O-alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

m es 0, 1 o 2,

n es 2, 3, 4, 5 o 6,

15 p es 2 a 10, y

q es 0, 1 o 2,

donde el depurador se selecciona de entre alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, OCN-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, isocianatos de cicloalquilo, isocianatos multifuncionales, isocianatos oligoméricos e isocianatos poliméricos y/o un epóxido cicloalifático y/o cicloalquil oxetano y/o nanopartículas, en donde:

20 las nanopartículas se definen como materiales que tienen una dimensión inferior a 200 nm y se seleccionan de entre nanoarcillas y óxido de aluminio.

2. La tubería según la reivindicación 1, en la que el depurador es una especie de la extrusión reactiva seleccionada de entre alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, OCN-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, isocianato de cicloalquilo, isocianato polimérico y epóxido de cicloalquilo; o

25 en la que el depurador es o comprende uno o más de entre alquil (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>)-NCO, OCN-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, isocianato de cicloalquilo, isocianato polimérico, o

en la que el depurador es CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>NCO, o

en la que el depurador es un isocianato polimérico, opcionalmente un isocianato polimérico basado en diisocianato de hexametileno y/o diisocianato de isoforona, o

30 en la que el depurador es 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, y/o

en la que el depurador está presente en un porcentaje de entre 0,2 % y 1 % en peso.

3. La tubería según la reivindicación 1 o 2, que comprende, además:

un coagente en una cantidad de entre 0,02 % y 10 % en peso, en el que el coagente comprende por lo menos un doble enlace carbono-carbono reactivo, y/o

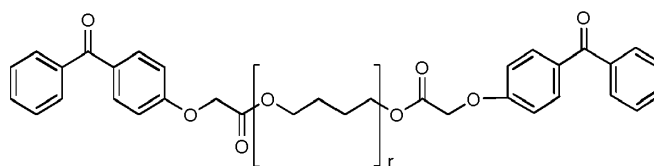
un antioxidante en una cantidad de entre 0,1 % y 1 % en peso.

4. La tubería según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3:

5 en la que R<sup>2</sup> es de fórmula II o H, y/o

en la que R<sup>3</sup> es H, y/o

en la que R<sup>1</sup> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(C=O)[O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>p</sub>(C=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, opcionalmente donde m y q son ambos 1 y/o donde n es 4 y p es 3 a 6, o donde R<sup>1</sup> es -(C=O)-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, o donde el fotoiniciador es:



10 donde r está comprendido en el intervalo de entre 2 y 8, opcionalmente donde r se selecciona de manera que el fotoiniciador tenga un Mw promedio de entre aproximadamente 700 y aproximadamente 800 g/mol.

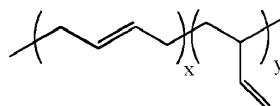
5. La tubería según cualquier reivindicación precedente, en la que el fotoiniciador está en una cantidad de entre 0,3 % y 1,5 % en peso.

15 6. La tubería según cualquier reivindicación precedente, en la que el coagente comprende por lo menos dos dobles enlaces carbono-carbono reactivos, y/o

en la que el coagente se selecciona de entre, o comprende, acrilatos, polibutadienos, éteres alílicos, éteres vinílicos y aceites mono- o poliinsaturados, y/o

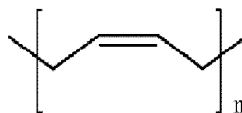
en la que el coagente comprende un oligómero o prepolímero que es un acrilato de poliuretano, o

en la que el coagente comprende un compuesto de la siguiente fórmula:



20 en la que x e y se seleccionan de tal manera que el Mw promedio es de entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 10000 g/mol, preferentemente de entre aproximadamente 2000 y aproximadamente 7000 g/mol, o

25 en el que el coagente comprende por lo menos uno de entre trialilcianurato, polibutadieno opcionalmente seleccionado de polibutadieno:

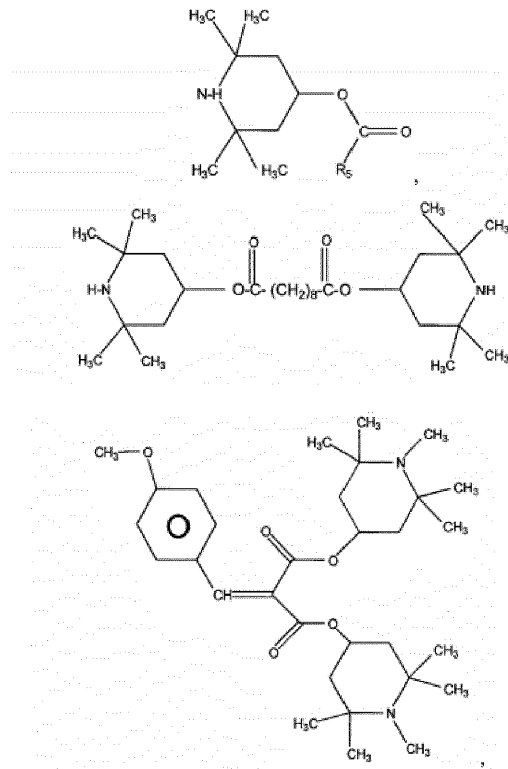


en donde n se selecciona de manera que el Mw medio sea de entre aproximadamente 2000 y aproximadamente 10000 g/mol, preferentemente de entre aproximadamente 4000 y aproximadamente 7000 g/mol, y puede ser de 3000 o 5000 g/mol,

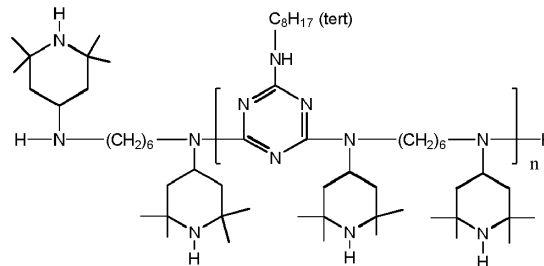
30 polibutadieno terminado en hidroxilo, polibutadieno terminado en hidroxilo y epoxidado, diacrilato de polibutadieno; o triacetato de trimetilolpropano, o en el que el coagente comprende triacetato de trimetilolpropano, y/o en el que el coagente está en una cantidad de entre 0,2 % y 2 % en peso, opcionalmente de entre 0,3 % y 1,5 % en peso.

7. La tubería según cualquier reivindicación precedente, que comprende, además, un fotoestabilizador de amina impedida en una cantidad de entre 0,05 % y 1 % en peso, opcionalmente:

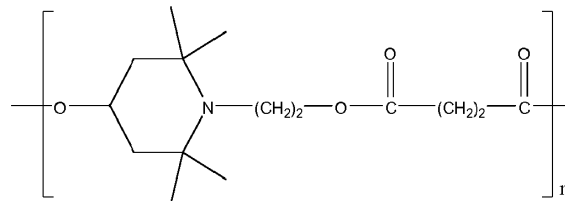
35 en la que el estabilizador frente a la luz de amina impedida se selecciona de entre:



donde R<sup>5</sup> es un grupo alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>,



5 que tiene un Mw de entre 2000 y 3100 g/mol, o

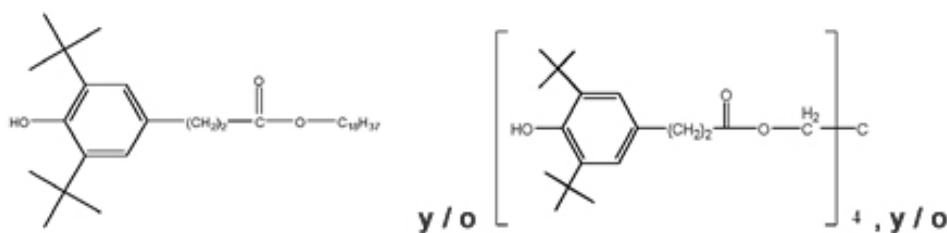


que tiene un Mw de entre 3100 y 4000 g/mol, y/o

en el que el fotoestabilizador de amina impedida está en una cantidad de entre 0,05 % y 0,5 % o de entre 0,1 % y 0,3 % en peso.

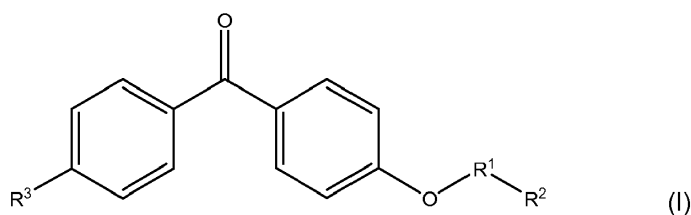
10 8. La tubería según cualquier reivindicación precedente, en la que el antioxidante es un antioxidante fenólico; opcionalmente

en la que el antioxidante comprende:



donde el antioxidante está en una cantidad de entre 0,25 % y 0,75 % en peso.

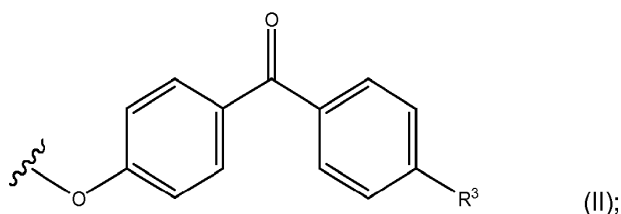
- 5 9. La tubería según cualquier reivindicación precedente, en la que el polímero estructural de poliolefina se selecciona de entre polietileno, polipropileno, polibutileno, cualquiera de sus copolímeros; y copolímeros de poliolefina, tales como poli(etilén-coanhídrido maleico); o
- en la que el polímero estructural de poliolefina se selecciona de polietileno, polipropileno y mezclas de los mismos, o
- en la que el polímero estructural de poliolefina se selecciona de entre polietileno y polipropileno, o
- 10 en la que el polímero estructural de poliolefina es o comprende polietileno de alta densidad (HDPE) con un índice de fluidez (MFI) de por lo menos 2 o con un índice de fluidez de por lo menos 5.
10. La tubería según cualquier reivindicación anterior en la que, cuando se somete a ensayo según la norma NSF 61, el nivel de residuos de los siguientes compuestos está en el nivel especificado:
- el benceno es menor o igual a 5 ppb,
- la benzofenona es menor o igual a 30 ppb,
- 15 benzhidrol es menor o igual a 50 ppb,
- p-hidroxibenzofenona es menor o igual a 10 ppb,
- p-hidroxibenzhidrol es menor o igual a 10 ppb, y
- p-formilbenzofenona es menor o igual a 10 ppb, y/o
- 20 en la que la tubería es una tubería reticulada, opcionalmente donde el grado de entrecruzamiento está comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 60 % y aproximadamente 80 %, además opcionalmente donde el grado de entrecruzamiento está comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 70 % y aproximadamente 80 %, todavía más opcionalmente en el que el grado de reticulación está comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 70 % y aproximadamente 75 %.
- 25 11. La tubería según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la tubería es una tubería de poliolefina reticulada con las características de una tubería que se puede obtener mediante:
- extrusión de una mezcla que comprende el polímero estructural de poliolefina, el fotoiniciador y el depurador de una extrusora de doble husillo corrotatorio para formar una tubería extruida, y
- reticulación del polímero estructural mediante irradiación de la tubería extruida con radiación UV.
- 30 12. La tubería según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la extrusión comprende pasar la mezcla desde la extrusora a través de una bomba de engranajes y luego por un cabezal de matriz.
13. Un método para producir una tubería de poliolefina reticulada que comprende:
- extrusión de una mezcla desde una extrusora de doble husillo corrotatorio para formar una tubería extruida, y
- reticulación d un polímero estructural de poliolefina mediante irradiación de la tubería extruida con radiación UV,
- 35 en donde la mezcla de extrusión comprende el polímero estructural de poliolefina, un fotoiniciador en una cantidad de entre 0,02 % y 3 % en peso y un depurador en una cantidad de entre 0,01 % y 2 % en peso, y un coagente en una cantidad de entre 0,02 % y 10 % en peso, en el que el coagente comprende por lo menos un doble enlace carbono-carbono reactivo y un antioxidante fenólico en una cantidad de entre 0,1 % y 1 % en peso,
- donde el fotoiniciador es un compuesto de fórmula I:



donde:

R<sup>1</sup> se selecciona de entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(C=O)[O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>p</sub>O(C=O)(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -(C=O)-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> y -(C=O)-alquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>,

R<sup>2</sup> se selecciona de entre -H, -OH, -halo, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, y la fórmula II:



R<sup>3</sup> se selecciona de entre -H, -halo, -OH, -alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y -O-alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,

m es 0, 1 o 2,

n es 2, 3, 4, 5 o 6,

p es 2 – 10, y

q es 0, 1 o 2, y

donde el depurador se selecciona de entre alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, OCN-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, isocianatos de cicloalquilo, isocianatos multifuncionales, isocianatos oligoméricos e isocianatos poliméricos y/o un epóxido cicloalifático y/o nanopartículas, en donde las nanopartículas se definen como materiales que tienen una dimensión inferior a 200 nm y se seleccionan de entre nanoarcillas y óxido de aluminio.

14. El método según la reivindicación 13, en el que el polímero estructural de poliolefina es como se define en la reivindicación 9, y/o

donde el depurador es una especie de la extrusión reactiva seleccionada de entre alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, OCN-alquil C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-NCO, isocianato de cicloalquilo, isocianato polimérico y epóxido de cicloalquilo, y/o

en el que el depurador está presente en una cantidad de entre 0,2 % y 1 % en peso, y/o

en el que el fotoiniciador es como se define adicionalmente en la reivindicación 4 o 5, y/o

en el que el coagente es como se define adicionalmente en la reivindicación 6, y/o

donde la mezcla comprende, además, un fotoestabilizador de amina impedida como se define en la reivindicación 7, y/o

donde el antioxidante es como se define adicionalmente en la reivindicación 8.

15. El método según la reivindicación 13 o la reivindicación 14:

en donde la tubería de poliolefina reticulada tiene un grado de reticulación comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 60 % y aproximadamente 90 %, opcionalmente en donde el grado de reticulación está comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 65 % y aproximadamente 80 %, adicionalmente opcionalmente en donde el grado de reticulación está comprendido en el intervalo de entre 70 % y aproximadamente 80 %, todavía más opcionalmente donde la tubería de poliolefina reticulada tiene un grado de reticulación de entre aproximadamente 70 % y aproximadamente 75 %, y/o

en el que la extrusión comprende pasar la mezcla desde la extrusora a través de una bomba de engranajes y luego por un cabezal de matriz, y/o

en el que, después de irradiar, la tubería de poliolefina reticulada se calibra mediante un dispositivo de calibración, y/o

en el que la extrusión se realiza a un rendimiento del extrusor superior a 100 kg/h, opcionalmente superior a 200 kg/h.

16. El método según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que el polímero estructural de poliolefina y por lo menos un componente se inyectan por separado en la extrusora,

5 en el que el componente o componentes se seleccionan de entre el fotoiniciador y, cuando está presente, el depurador y/o el coagente, y/o el antioxidante fenólico, y/o el fotoestabilizador de amina impedida, y

en el que el polímero estructural de poliolefina y el componente o componentes se mezclan mediante un elemento mezclador de la extrusora de doble husillo, opcionalmente:

en el que el componente o componentes comprenden dos o más componentes, y/o

10 en el que el componente o componentes comprenden fotoiniciador y depurador; o fotoiniciador, coagente y antioxidante fenólico, y/o

en el que el componente o componentes comprenden fotoiniciador, depurador, coagente, antioxidante fenólico y fotoestabilizador de amina impedida.

17. Uso de una tubería de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para el transporte de agua.

15

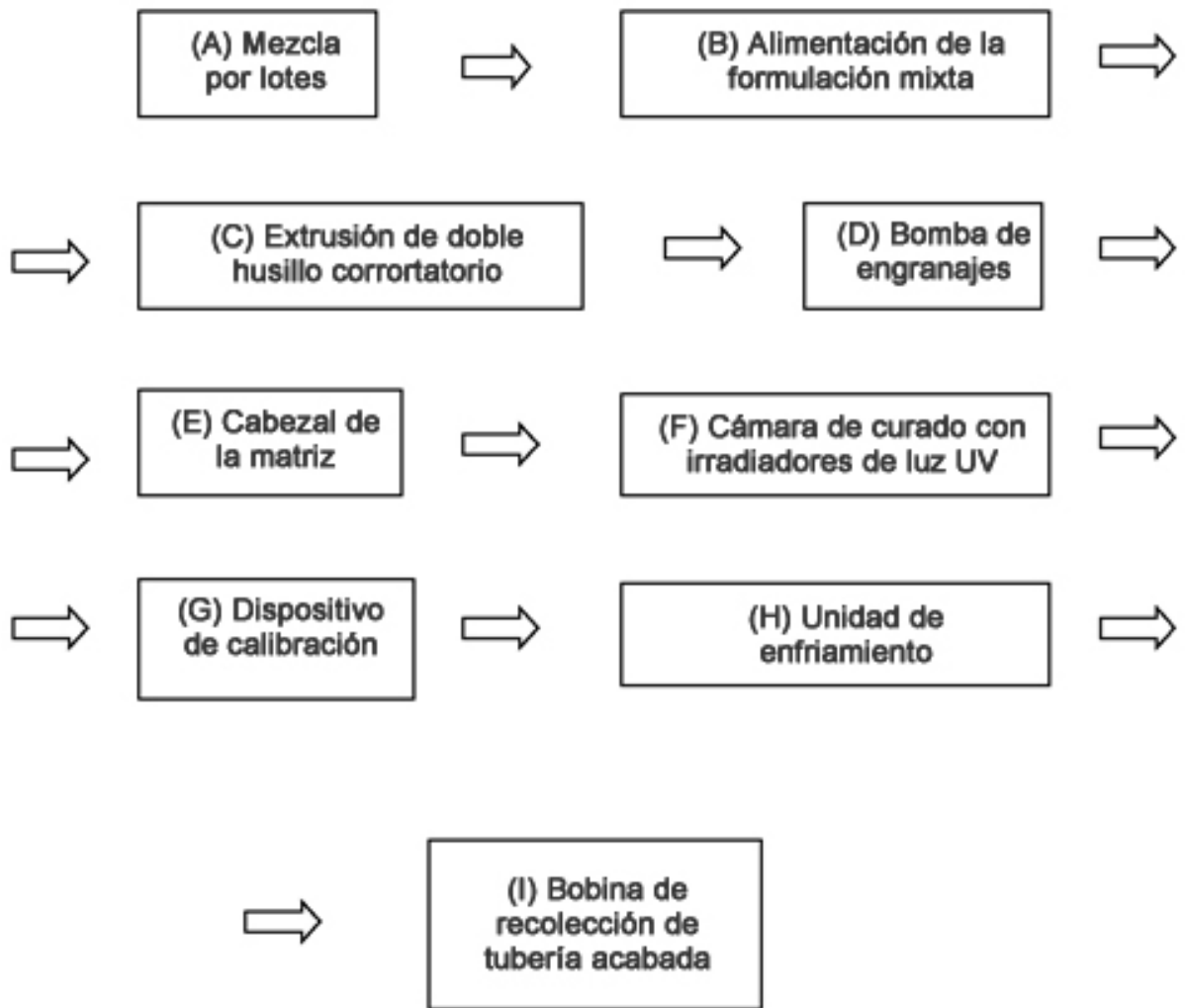


Fig. 1

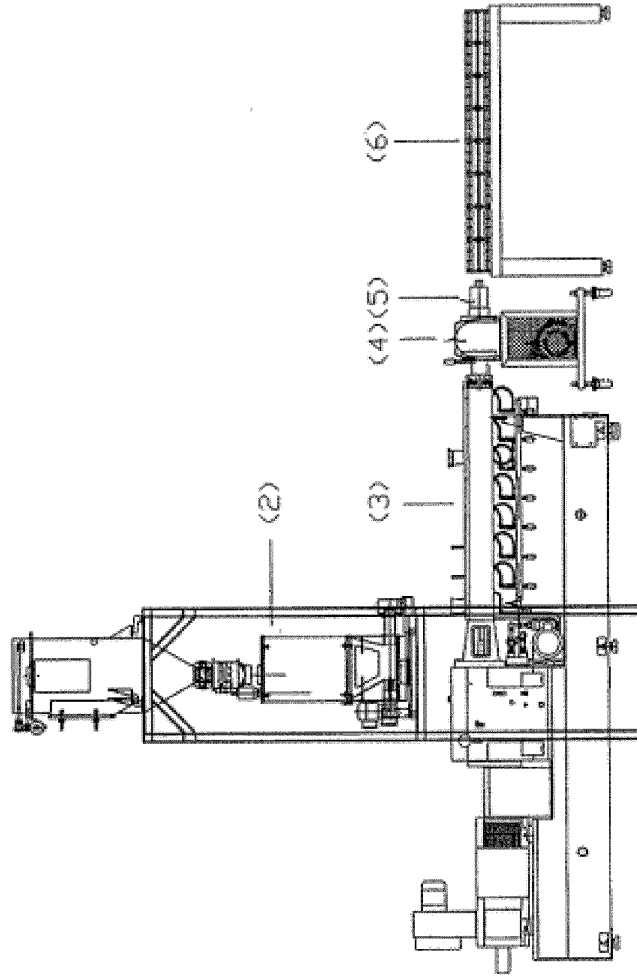


Fig. 2

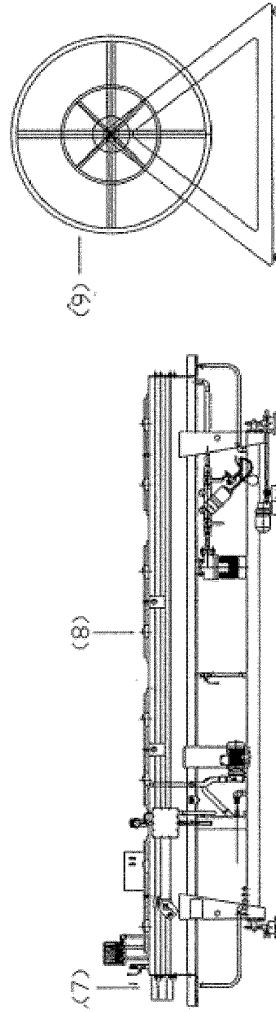


Fig. 3