

**C08K 3/04** (2009.01) **C08K 5/00** (2009.01)  
**C08K 5/13** (2009.01) **C08K 5/1545** (2009.01)  
**C08K 5/34** (2009.01) **F16L 9/12** (2009.01)

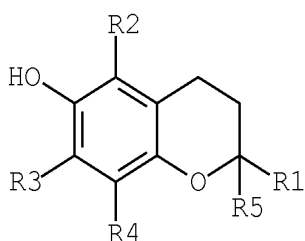
(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2007.07.13</b>	(73) Titular(es): <b>BOREALIS TECHNOLOGY OY</b> <b>P.O. BOX 330 06101 PORVOO</b>	<b>FI</b>
(30) Prioridade(s):		
(43) Data de publicação do pedido: <b>2009.01.14</b>	(72) Inventor(es): <b>JEROEN ODERKERK</b> <b>MARTIN ANKER</b> <b>SVEIN JAMTVEDT</b>	<b>SE</b> <b>SE</b> <b>NO</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2010.12.15</b> <b>046/2011</b>	(74) Mandatário: <b>ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS</b> <b>RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA</b>	<b>PT</b>

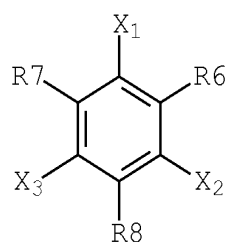
(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA DE BAIXA MIGRAÇÃO COMPREENDENDO UM ESTABILIZANTE DO TIPO VITAMINA E**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO RELACIONA-SE COM UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA COMPREENDENDO (A) UMA POLIOLEFINA (A), (B) UM ESTABILIZANTE DO TIPO VITAMINA E (B) DE ACORDO COM A FÓRMULA (I), EM QUE R1, R2, R3, R4 E R5 SÃO INDEPENDENTEMENTE H, OU RADICAIS HIDROCARBILO ALIFÁTICOS OU AROMÁTICOS NÃO SUBSTITUÍDOS OU SUBSTITUÍDOS QUE PODERÃO COMPREENDER HETEROÁTOMOS, E (C) UM ESTABILIZANTE FENÓLICO (C) DE ACORDO COM A FÓRMULA (II), EM QUE R6, R7 E R8 SÃO INDEPENDENTEMENTE RADICAIS HIDROCARBILO ALIFÁTICOS OU AROMÁTICOS NÃO SUBSTITUÍDOS OU SUBSTITUÍDOS QUE PODERÃO COMPREENDER GRUPOS OH; E XL, X2, E X3 SÃO INDEPENDENTEMENTE H OU OH, COM A CONDIÇÃO DE QUE PELO MENOS UM DE XL, X2 E X3 SEJA OH, E (D) OPCIONALMENTE, UM ESTABILIZANTE DE UV, PARA UM ARTIGO COMPREENDENDO TAL COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA E PARA A UTILIZAÇÃO DE UMA TAL COMPOSIÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE UM ARTIGO.

**RESUMO****"COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA DE BAIXA MIGRAÇÃO COMPREENDENDO  
UM ESTABILIZANTE DO TIPO VITAMINA E"**

(I)



(II)

A presente invenção relaciona-se com uma composição de poliolefina compreendendo (a) uma poliolefina (A), (b) um estabilizante do tipo vitamina E (B) de acordo com a fórmula (I), em que R1, R2, R3, R4 e R5 são independentemente H, ou radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender heteroátomos, e (c) um estabilizante fenólico (C) de acordo com a fórmula (II), em que R6, R7 e R8 são independentemente radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender grupos OH; e X1, X2, e X3 são independentemente H ou OH, com a condição de que pelo menos um de X1, X2 e X3 seja OH, e (d) opcionalmente, um estabilizante de UV, para um artigo compreendendo tal composição de poliolefina e para a utilização de uma tal composição para a produção de um artigo.

**DESCRIÇÃO****"COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA DE BAIXA MIGRAÇÃO COMPREENDENDO  
UM ESTABILIZANTE DO TIPO VITAMINA E"**

A presente invenção relaciona-se com um tubo compreendendo uma composição de poliolefina em que a migração dos aditivos utilizados e dos seus produtos de decomposição, especialmente os fenóis, para fora da composição é baixa e, assim, o tubo é particularmente adequado para água potável.

Os progressos recentes no fabrico e processamento de polímeros conduziram à aplicação de plásticos em virtualmente cada aspecto da vida moderna. Contudo, os compostos poliméricos são propensos a envelhecimento sob o efeito da luz, oxigénio e calor. Isto resulta numa perda de resistência, rigidez e flexibilidade, descoloração e aspereza bem como a perda de brilho.

Os compostos poliméricos, por exemplo as poliolefinas como o polietileno e o polipropileno, sofrem processos de degradação promovidos por radicais especialmente durante as etapas de processamento que poderão incluir moldagem, extrusão, etc. Contudo, a degradação prossegue mesmo durante a utilização final através de um mecanismo radicalar sob a influência de luz ou calor e finalmente destruirá as propriedades poliméricas.

É bem conhecido na técnica que os antioxidantes e os estabilizantes da luz podem prevenir ou pelo menos reduzir estes efeitos. Diversos tipos de aditivos são adicionados a polímeros para os proteger durante o processamento e para conseguir as propriedades de utilização final desejadas. Os aditivos são geralmente divididos em estabilizantes e modificadores. Tipicamente, os modificadores são agentes anti-estáticos e anti-embaciamento, sequestrantes de ácido, agentes de expansão, lubrificantes, agentes de nucleação, agentes anti-fricção e anti-bloqueadores, bem como enchimentos, retardantes de chama e agentes de reticulação.

Os estabilizantes, tais como os antioxidantes, tradicionalmente e correntemente utilizados compreendem fenóis estericamente impedidos, aminas aromáticas, organofosfitos/fosfonitos e tio-éteres. No entanto, as combinações adequadas de estabilizantes têm de ser, cuidadosamente seleccionadas, dependendo das propriedades finais desejadas que o artigo polimérico deverá ter.

Na patente mundial WO 2004/033545, são reveladas composições antioxidantes para melhorar a estabilidade térmica a longo prazo dos materiais poliméricos.

Além de muitas outras aplicações, as poliolefinas são utilizadas para a preparação de tubos para sistemas de distribuição de água potável. Devido ao contacto permanente

com a superfície interior do tubo, os compostos podem migrar do material do tubo para a água. As quantidades admissíveis de compostos na água potável são fixados por requisitos legais e requisitos ainda mais rigorosos são expectáveis com a introdução do chamado "esquema de aceitação Europeu".

O comportamento migratório dos estabilizantes e/ou produtos de decomposição adicionados aos materiais à base de poliolefina é dependente de um número de propriedades diferentes tais como a velocidade de difusão das moléculas na matriz de polímero, a estabilidade química dos aditivos, etc.. Além disso, tem que ser levado em conta que um melhoramento no comportamento migratório não deveria ser obtido a expensas da estabilização da matriz de polímero. Assim, providenciar uma composição de aditivo de tendência migratória baixa, não é simples mas, pelo contrário, necessita de uma selecção cuidadosa de compostos adequados.

A patente da Grã-Bretanha GB 2 305 180 revela composições de poliolefinas que estão em contacto permanente com um meio de extracção, estas composições compreendendo adicionalmente fosfitos/fosfonitos orgânicos, compostos fenólicos ou aminas ligadas estericamente como componentes de estabilização.

Contudo, considerando as rigorosas exigências legais que se esperam no futuro próximo, é muito apreciado providenciar tubos de estabilidade térmica e química

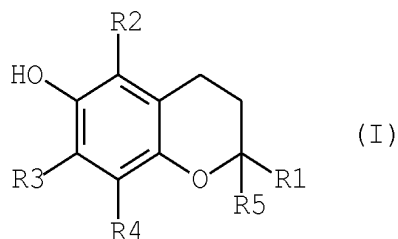
elevadas e que libertem apenas quantidades muito pequenas de aditivos e/ou produtos de decomposição na água.

Assim, é um objectivo da presente invenção providenciar um tubo compreendendo uma composição que tem uma tendência migratória baixa de estabilizantes e dos seus produtos de decomposição, em particular de compostos fenólicos, sem perda de efeito de estabilização dos estabilizantes, em particular com respeito à estabilização durante o processamento e para obtenção das propriedades de longa duração desejadas.

A presente invenção é baseada na constatação de que o objectivo da invenção pode ser atingido, se a composição de polímero compreender uma combinação específica de aditivos incluindo um estabilizante do tipo vitamina E como definido adiante.

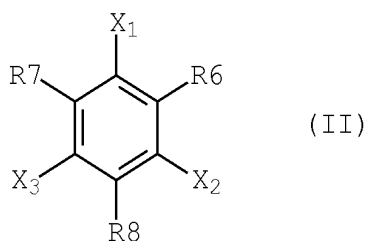
A invenção providencia assim um tubo compreendendo uma composição de poliolefina compreendendo

- (a) um homo- ou co-polímero de etileno ou um homo- ou co-polímero de propileno (A),
- (b) um estabilizante do tipo vitamina E (B) de acordo com a fórmula (I):



em que R1, R2, R3, R4 e R5 são independentemente H, ou radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender heteroátomos, e

(c) um estabilizante fenólico (C) de acordo com a fórmula (II):



em que R6, R7 e R8 são independentemente radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender grupos OH em que além de grupos OH não estão presentes quaisquer outros heteroátomos adicionais em R6, R7 e R8; e X1, X2, e X3 são independentemente H ou OH, com a condição de que pelo menos um de X1, X2 e X3 seja OH, e,  
(d) opcionalmente, um estabilizante de UV (D).

Foi descoberto que as composições estabilizadas de poliolefina compreendidas no tubo de acordo com a invenção exibem uma migração reduzida de compostos fenólicos na água em contacto com a composição comparado com composições estabilizadas conhecidas, usuais. Ao mesmo tempo, é necessária uma quantidade total reduzida de estabilizantes para obter os efeitos de estabilização desejados.

Os heteroátomos que poderão estar presentes nos radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos R1, R2, R3, R4 e/ou R5 do estabilizante do tipo vitamina E (B) de acordo com a fórmula (I) poderão ser oxigênio, enxofre, azoto, fósforo ou semelhantes. É, contudo, preferido que R1, R2, R3, R4 ou R5, mais preferido R1, R2, R3, R4 e R5, não compreendam heteroátomos, *i.e.* sejam apenas radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos, ou, como mencionado, H.

Adicionalmente, preferencialmente R2, R3, R4 ou R5, mais preferencialmente R2, R3, R4 e R5, são H, ou radicais hidrocarbilo alifáticos saturados compreendendo de 1 a 5 átomos de carbono, e ainda mais preferencialmente R2, R3, R4 ou R5, mais preferencialmente R2, R3, R4 e R5, são H, ou grupos metilo.

Adicionalmente, preferencialmente R5 é um grupo metilo, independentemente da natureza dos outros resíduos R2 a R4.

Numa concretização especialmente preferida, R4 e R5 são grupos metilo, e R2 e R3 são H, ou grupos metilo.

Principalmente preferencialmente, R2, R3, R4 e R5 são todos grupos metilo.

Ainda adicionalmente, preferencialmente R1 é um radical hidrocarbilo alifático ou aromático não substituído ou substituído contendo de 5 a 50 átomos de carbono, mais preferencialmente R1 é um radical hidrocarbilo alifático não substituído ou substituído contendo de 5 a 50, mais preferencialmente de 10 a 30, átomos de carbono, e ainda mais preferencialmente R1 é um grupo 4,8,12-trimetil-tridecilo.

O estabilizante do tipo vitamina E (B) está preferencialmente contido na composição numa quantidade de pelo menos 0,5% em peso, mais preferencialmente de no máximo 0,2% em peso, ainda mais preferencialmente de no máximo 0,1% em peso, e ainda mais preferencialmente de no máximo 0,05% em peso, baseado na composição total.

Adicionalmente, o estabilizante do tipo vitamina E (B) está preferencialmente contido na composição numa quantidade de pelo menos 0,005% em peso, mais preferencialmente de pelo menos 0,01 em peso, e ainda mais preferencialmente de pelo menos 0,015% em peso, baseado na composição total.

No estabilizante fenólico (C) de acordo com a fórmula (II) os resíduos R6, R7 e R8 são independentemente radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender grupos OH. Isto significa que para além de grupos OH não estão presentes quaisquer outros heteroátomos adicionais em R6,

R7 e R8, de modo que o estabilizante fenólico (C) seja e.g. isento de grupos éster, grupos amida e grupos contendo fósforo.

Preferencialmente, R6, R7 e R8 que independentemente são radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos, mais preferencialmente radicais hidrocarbilo alifáticos que poderão compreender grupos OH, possuem de 2 a 200 átomos de carbono.

Preferencialmente, R6 e R7 têm independentemente de 2 a 20 átomos de carbono, mais preferencialmente de 3 a 10 átomos de carbono.

Além disso, é preferido que R6 e/ou R7, mais preferencialmente R6 e R7, são grupos hidrocarbilo alifáticos com pelo menos 3 átomos de carbono que possuem uma ramificação no segundo átomo de carbono, e ainda mais preferencialmente R6 e/ou R7, mais preferencialmente R6 e R7, são grupos *tert*-butilo.

Preferencialmente, R8 tem de 20 a 100 átomos de carbono, mais preferencialmente tem de 30 a 70 átomos de carbono.

Além disso, é preferido que R8 inclua um ou mais resíduos fenilo.

Ainda adicionalmente, é preferido que R8 inclua um ou mais resíduos de hidroxifenilo.

Na concretização mais preferida, R8 é um resíduo de 2,4,6-tri-metil-3,5-di-(3,5,-di-*tert*-butil-4-hidroxi-fenil)benzeno.

Preferencialmente, no estabilizante fenólico (C) de fórmula (II) X1 é OH, e o mais preferencialmente X1 é OH e X2 e X3 são H.

A quantidade de estabilizante fenólico (C) é preferencialmente 0,02 % em peso ou mais, mais preferencialmente 0,05 % em peso ou mais, e o mais preferencialmente 0,08 % em peso ou mais.

O limite superior da quantidade de estabilizante fenólico (C) é preferencialmente igual a ou inferior a 1 % em peso, mais preferencialmente igual a ou inferior a 0,5 % em peso, e o mais preferencialmente igual a ou inferior a 0,3 % em peso.

Preferencialmente, a razão em peso entre o estabilizante do tipo vitamina E (B) e o estabilizante fenólico (C) é desde 1:20 até 1:1, mais preferencialmente é desde 1:10 a 1:2, o mais preferencialmente é desde 1:6 a 1:2.

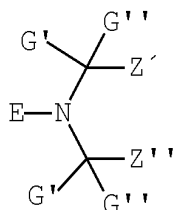
Adicionalmente, é preferido que a quantidade total de estabilizantes (B) e (C) na composição seja no máximo 1,5 % em peso, mais preferencialmente no máximo 1 % em peso, e o mais preferencialmente no máximo 0,5 % em peso.

Preferencialmente, a quantidade total de estabilizantes (B) e (C) na composição é pelo menos 0,05 % em peso, mais preferencialmente pelo menos 0,08 % em peso, e o mais preferencialmente pelo menos 0,1 % em peso.

Opcionalmente, a composição compreendida no tubo de acordo com a invenção compreende um estabilizante de UV (D). Numa concretização preferida da invenção o estabilizante de UV (D) está obrigatoriamente presente na composição.

O estabilizante de luz UV (D) compreende preferencialmente, mais preferencialmente consiste de, uma amina estericamente impedida. Podem ser usadas aminas convencionais estericamente impedidas que actuam como estabilizantes de UV (frequentemente abreviadas como HALS: amina impedida estabilizante de luz) conhecidas na técnica, e.g. na Patente Mundial WO 2005/014706 são reveladas aminas estericamente impedidas adequadas.

Na presente invenção é preferido que a amina estericamente impedida compreenda um ou mais grupos da fórmula seguinte:



em que G' e G'' são o mesmo ou diferentes resíduos alquilo, Z' e Z'' são o mesmo ou diferentes resíduos alquilo, ou Z' e Z'' conjuntamente formam uma unidade de ligação que poderá adicionalmente ser substituída com um grupo éster, éter, amida, amino, carboxi ou uretano, e E é um resíduo de oxilo, hidroxilo, alcoxi, cicloalcoxi, ariloxi ou alquilo ou hidrogénio.

Numa concretização preferida, a amina impedida estericamente é um polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diazadispiro-(5.1.11.2)-heneicosano-21-ona e Epicloridrina.

O estabilizante de luz UV é preferencialmente utilizado numa quantidade desde 0,01 a 1 % em peso, mais preferida desde 0,05 a 0,5 % em peso, baseado na composição total.

Noutra concretização preferida o estabilizante de UV (D) compreende, mais preferencialmente consiste em, negro de fumo. Nesta concretização, o negro de fumo é utilizado preferencialmente numa quantidade desde 0,2 a 3,5 % em peso, mais preferencialmente desde 1,0 a 3,5 % em peso, e ainda mais preferencialmente desde 2,0 a 3,0 % em peso, baseado na composição total.

É preferido que a composição compreendida no tubo da invenção esteja isento de quaisquer estabilizantes

(adicionais) contendo fósforo, e é ainda mais preferido que além dos estabilizantes (B), (C) e, opcionalmente, (D) não estejam presentes quaisquer outros estabilizantes adicionais na composição, *i.e.* que os únicos estabilizantes presentes na composição sejam os estabilizantes (B) e (C) e, opcionalmente, (D) em qualquer uma das concretizações como aqui descrito.

Além disso, o componente (A) é um homo- ou co-polímero de etileno ou um homo- ou co-polímero de propileno. Principalmente preferencialmente, o componente (A) é um homo- ou co-polímero de etileno.

O Componente (A) pode ser obtido por qualquer método conhecido na técnica.

Com certeza, quando se utiliza a composição da invenção, poderão ser adicionados compostos adicionais seleccionados a partir de aditivos convencionais, sequestrantes de ácido, enchimentos, minerais e lubrificantes para melhoramento da sua processabilidade e das suas características de superfície.

Preferencialmente, a composição de poliolefina compreendida no tubo da invenção possui uma libertação total de fenóis a 200°C e 5 min de no máximo 5 nanogramas por miligrama da composição (ng/mg), mais preferencialmente de no máximo 3 ng/mg, e ainda mais preferencialmente de no

máximo 2 ng/mg, medida de acordo com o método de análise de libertação total de fenóis no polímero como descrito na secção dos exemplos.

Adicionalmente, a partir da composição de poli-olefina compreendida no tubo da invenção migra para a água uma quantidade de no máximo 1 micrograma de decomposição e/ou produtos secundários fenólicos por litro de água (microg/litro), mais preferencialmente de no máximo 0,8 microg/litro, e principalmente preferencialmente de no máximo 0,5 microg/litro, medida de acordo com o método de análise de migração na água como descrito na secção dos exemplos.

O termo "decomposição e/ou produtos secundários fenólicos" denota aqueles compostos fenólicos presentes na composição, que quer foram formados pela decomposição de compostos fenólicos que tenham sido incorporados originalmente na composição ou que são produtos secundários fenólicos presentes nos compostos fenólicos, como impurezas, e.g. compostos fenólicos com estrutura diferente daquela adicionada intencionalmente. Como usualmente, e preferencialmente, só os compostos fenólicos incorporados na composição são estabilizantes, usualmente, e preferencialmente, só os produtos de decomposição fenólica presentes na composição são originados a partir dos estabilizantes adicionais.

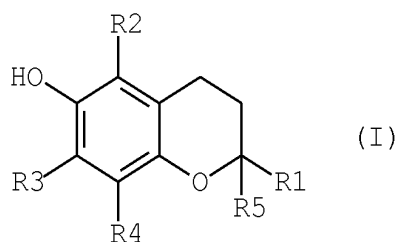
A composição da presente invenção é utilizada em

tubos. Este poderá ser negro bem como de cor natural (*i.e.* sem cor) ou tubos corados. Preferencialmente, um tal tubo é utilizado num sistema de fornecimento de água potável. Como é mostrado adiante a utilização do tubo da invenção como tubos para água conduz a uma redução da migração de aditivos e seus produtos de decomposição na água em contacto com referido tubo.

É além disso preferido que o tubo seja um tubo de água fria, *i.e.* que seja concebido para o transporte de água fria.

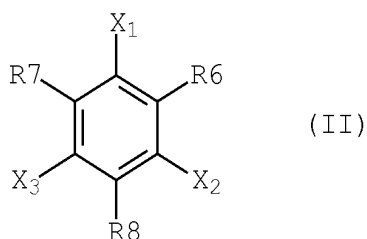
A presente invenção é além disso dirigida para a utilização de um composição de poliolefina compreendendo

- (a) um homo- ou co-polímero de etileno ou um homo- ou co-polímero de propileno (A),
- (b) um estabilizante do tipo vitamina E (B) de acordo com a fórmula (I):



em que R1, R2, R3, R4 e R5 são independentemente H, ou radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender heteroátomos, e

(c) um estabilizante fenólico (C) de acordo com a fórmula (II):



em que R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> e R<sub>8</sub> são independentemente radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender grupos OH em que além de grupos OH não estão presentes quaisquer outros heteroátomos adicionais em R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> e R<sub>8</sub>; e X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, e X<sub>3</sub> são independentemente H ou OH, com a condição de que pelo menos um de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> e X<sub>3</sub> seja OH, e,

(d) opcionalmente, um estabilizante de UV (D)

para a produção de um tubo.

## Exemplos

### 1. Definições e Métodos de Medição

a) O Índice de Fluidez (MFR) do polímero foi medido de acordo com a ISO 1133 a uma temperatura de 190°C. O carregamento é indicado como um sub-índice, *i.e.* MFR<sub>5</sub> é medido sob um carregamento de 5 kg.

b) Análise da libertação total de fenóis no polímero

As amostras de tubo (em mg) foram colocadas num tubo de vidro vazio. O tubo foi aquecido até 200°C durante cinco minutos num dispositivo Automático de Desadsorção Térmica (ATD), as substâncias orgânicas libertadas foram injectadas num cromatógrafo gasoso (GC) para separação, identificadas por espectrometria de massa (MS) e quantificadas utilizando um detector de ionização de chama (FID).

Os compostos fenólicos foram quantificados utilizando os mesmos compostos como calibrante quando possível. Outros compostos fenólicos encontrados nas amostras foram quantificados utilizando compostos estruturalmente semelhantes.

c) Medição da decomposição e/ou produtos secundários fenólicos que migram para a água

As amostras de tubo foram lixiviadas com água isenta de cloro de acordo com a EN-12873-1 à temperatura ambiente ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ). A água a partir do terceiro período de migração foi analisada relativamente ao teor de compostos orgânicos. As amostras de água foram extraídas com cloreto de metileno. Foram adicionados padrões internos marcados isotopicamente à água antes da extracção. Após a concentração dos extractos, foi adicionado padrão de

injecção marcado isotopicamente, e os extractos foram analisados por cromatografia gasosa com detector selectivo de massa de acordo com o projecto de norma CEN. "A identificação por GC-MS de substâncias orgânicas lixiviáveis em água a partir de materiais em contacto com água destinada a consumo humano". Este projecto de Padrão CEN foi preparado por CEN TC 164 WG3 AHG7 baseado no projecto de investigação co-normativo EVK1-CT 2000-00052 e no trabalho financiado pela DG da Empresa e Indústria (Acordo de Concessão S12.403892).

Como branco de procedimento, água ultra pura (Milli-Q) armazenada em material de vidro lavado com ácido sob os mesmos períodos de tempo como testes de lixiviação, foi extraída com cloreto de metileno e todos os padrões foram adicionados como descrito no método de teste.

A razão da área superficial (S) do provete entendido entrar em contacto com a água de teste para o volume (V) de água de teste deverá ser expresso por decímetro *i.e.*  $\text{dm}^{-1}$  (que é  $\text{dm}^2/\text{dm}^3$  ou  $\text{dm}^2/\text{litro}$ ). A razão superfície para volume (S/V) deveria estar no intervalo de  $5 \text{ dm}^{-1}$  a  $40 \text{ dm}^{-1}$ . Na presente invenção a razão S/V foi  $15,4 \text{ dm}^{-1}$ .

As concentrações foram seguidamente calculadas de acordo com

$$[D]=AD/AI \times [I]$$

onde

[D] é a concentração de um compostos D (em  $\mu\text{g}/\text{litro}$ );

AD é a área do pico do composto D;

AI é a área do pico do padrão interno;

[I] é a concentração do padrão interno (em µg/litro)

Os compostos fenólicos foram quantificados utilizando os mesmos compostos como calibrantes quando possível. Outros compostos fenólicos encontrados nas amostras foram quantificados utilizando compostos estruturalmente semelhantes.

## 2. Amostras preparadas e medidas

As composições (Exemplo 1 e 2) foram homogeneizadas formuladas/fundidas num Buss-Co-Kneader 100 MDK/E11 L/D. O polímero e aditivos foram alimentados à entrada do primeiro misturador de Buss Co-Kneader que é um extrusor de parafuso único com uma única de descarga a jusante extrusor com unidade de formação de pastilhas de corte de pastilhas na fase fundida e arrefecida a água. O perfil de temperaturas do misturador foi 113/ 173/ 199/ 193/ 200°C desde a primeira entrada até à saída, e a temperatura de descarga do extrusor 166°C. As rpm do parafuso de misturador foram 201 rpm e o caudal de produção 200 kg/h. Os tubos de 32 x 3 mm (diâmetro exterior x espessura da parede) foram preparados por extrusão num extrusor Battenfeld 45-25B, que originou um caudal de produção de 33 kg/h a uma velocidade do parafuso de 39 rpm. A temperatura de fusão do extrusor foi de 207°C.

Foram usados os compostos seguintes na preparação das composições/tubos:

Estabilizantes primários:

- 2,5,7,8-tetrametil-2(4'8'12'-trimetildecil) croman-6-ol (Irganox E 201<sup>TM</sup>, vitamina E) disponível comercialmente a partir da Ciba Speciality Chemical
- Tris(2,4-di-*t*-butilfenil)fosfito (Irgafos 168<sup>TM</sup>) disponível comercialmente a partir da Ciba Speciality Chemical

Estabilizantes Fenólicos:

- Tetraquis(3-(3',5'-di-*tert.* butil-4-hidroxifenil)-propionato de entaeritritilo (Irganox 1010<sup>TM</sup>) disponível comercialmente a partir da Ciba Speciality Chemical,
- 1,3,5-Tri-metil-2-4,6-tris-(3,5-di-*tert.* butil-4-hidroxifenil benzeno (Ethanox 330<sup>TM</sup>) disponível comercialmente a partir da Albemarle

Mistura base de negro de fumo:

A mistura base de negro de fumo (CBMB) continha 60,4 % em peso de HDPE, 39,5 % em peso de CB e 0,1 % em peso de Irganox 1010.

Polímero base:

A poliolefina (A) utilizada como polímero base em todas as amostras era um polietileno não estabilizado bimodal de elevada densidade com um teor total de co-monómero de buteno de 1,05 % em peso pelo que o co-monómero esteve presente exclusivamente na parte de peso molecular elevado de polietileno, um MFR<sub>5</sub> de 0,25 g/10 min, e uma densidade de 948 kg/m<sup>3</sup>.

Foram preparadas as seguintes composições:

Tabela 1: Composições preparadas, todos os dados são dados em % em peso

	Exemplo 1 (Comp.)	Exemplo 2
polímero base (A)	93,88	93,96
estearato de cálcio	0,150	0,150
negro de fumo MB	5,75	5,75
Irgafos 168 (B)	0,11	-
Irganox 1010 (C)	0,11	-
Ethanox 330 (D)	-	0,11
Vitamina E (E)	-	0,03
quantidade total de estabilizantes	0,22	0,14

Na Tabela 2, são dados os resultados da análise de ambos os polímeros relativamente à quantidade total de

fenóis libertados a 200°C e 5 min, e a medição de decomposição e/ou produtos secundários fenólicos que migram para água.

A partir dos resultados na Tabela 2 pode ser visto que na composição de acordo com a invenção uma quantidade muito inferior de fenóis está contida na própria composição, porque menos fenóis são libertados no método de teste descrito acima. Além disso, a migração de produtos de decomposição e/ou secundários fenólicos dos estabilizantes utilizados na água é reduzida drasticamente.

Tabela 2:

	Exemplo 1 (Comp.)	Exemplo 2
Análise de polímero (libertação total de fenóis na composição em ng/mg)	9,9	1,1
Produtos de decomposição e/ou secundários fenólicos que migram para a água (quantidade total em microg/litro, (razão Superfície/Volume foi 15,4 dm <sup>-1</sup> )	1,2 (produtos de decomposição e/ou produtos secundários que migraram a partir de (B) e (C))	0,1 (produtos de decomposição e/ou produtos secundários que migraram a partir de (D) e (E))

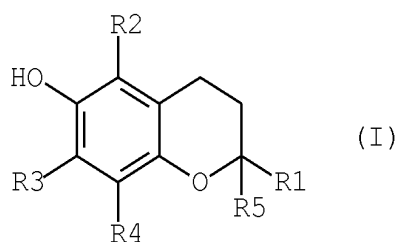
Lisboa, 28 de Fevereiro de 2011

**REIVINDICAÇÕES**

1. Um tubo compreendendo uma composição de poliolefina compreendendo

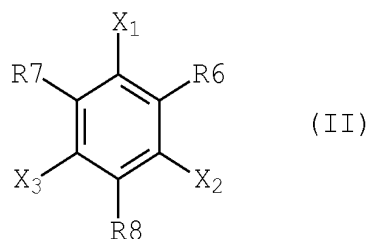
(a) um homo- ou co-polímero de etileno ou um homo- ou co-polímero de propileno (A),

(b) um estabilizante do tipo vitamina E (B) de acordo com a fórmula (I):



em que R1, R2, R3, R4 e R5 são independentemente H, ou radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender heteroátomos, e

(c) um estabilizante fenólico (C) de acordo com a fórmula (II):



em que R6, R7 e R8 são independentemente radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender grupos OH em

que além de grupos OH não estão presentes quaisquer outros heteroátomos adicionais em R6, R7 e R8; e X1, X2, e X3 são independentemente H ou OH, com a condição de que pelo menos um de X1, X2 e X3 seja OH, e,  
(d) opcionalmente, um estabilizante de UV (D).

2. O tubo de acordo com a reivindicação 1, em que no estabilizante de tipo vitamina E de fórmula (I) R2, R3, R4 e R5 são independentemente H, ou radicais hidrocarbilo alifáticos saturados compreendendo desde 1 até 5 átomos de carbono.

3. O tubo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que no estabilizante de tipo vitamina E de fórmula (I) R1 é um radical hidrocarbilo alifáticos substituído ou não substituído ou contendo de 5 até 50 átomos de carbono.

4. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o estabilizante do tipo vitamina E (B) está contido na composição de poliolefina numa quantidade de até 0,5 % em peso.

5. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o estabilizante do tipo vitamina E (B) está contido na composição de poliolefina numa quantidade de pelo menos 0,005 % em peso.

6. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que no estabilizante fenólico

(C) de fórmula (II) R6, R7 e R8 são independentemente radicais hidrocarbilo alifáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender grupos OH em que para além de grupos OH não estão presentes heteroátomos adicionais em R6, R7 e R8, e possuem desde 2 até 200 átomos de carbono.

7. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que no estabilizante fenólico (C) de fórmula (II) R6 e R7 são grupos hidrocarbilo alifáticos com pelo menos 3 átomos de carbono que possuem uma ramificação no segundo átomo de carbono.

8. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que no estabilizante fenólico (C) de fórmula (II) R8 tem desde 20 até 100 átomos de carbono.

9. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que no estabilizante fenólico (C) de fórmula (II) R8 inclui um ou mais resíduos hidroxifenilo.

10. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que na composição de poliolefina a quantidade de estabilizante fenólico (C) é 0,02 % em peso ou mais.

11. O tubo de acordo com qualquer uma das

reivindicações precedentes, em que na composição de poliolefina a quantidade de estabilizante fenólico (C) é 1 % em peso ou inferior.

12. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que na composição de poliolefina a razão em peso entre estabilizante do tipo vitamina E (B) e estabilizante fenólico (C) é desde 1 : 20 até 1 : 1.

13. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a quantidade total de estabilizantes (B) e (C) na composição de poliolefina é até 1,5 % em peso.

14. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que na composição de poliolefina a quantidade total de estabilizantes (B) e (C) na composição é pelo menos 0,05 % em peso.

15. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que na composição de poliolefina está mandatoriamente presente estabilizante de UV (D).

16. O tubo de acordo com a reivindicação 15, em que o estabilizante de UV compreende uma amina estericamente impedida e/ou negro de fumo.

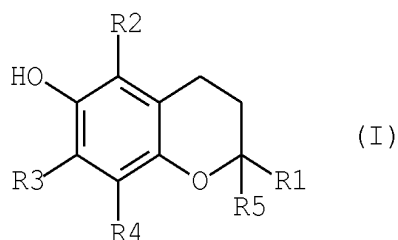
17. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a poliolefina (A) é um homo- ou co-polímero de etileno.

18. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes em que a composição tem uma libertação total de fenóis a 200°C e 5 min de até 5 nanogramas por miligrama da composição (ng/mg), medida de acordo com o método de análise de libertação total de fenóis do polímero.

19. O tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes em que a partir da composição uma quantidade de até 1 micrograma de decomposição e/ou produtos secundários fenólicos por litro de água (microg/litro) migra para a água, medida de acordo com o método de análise de libertação total de fenóis do polímero.

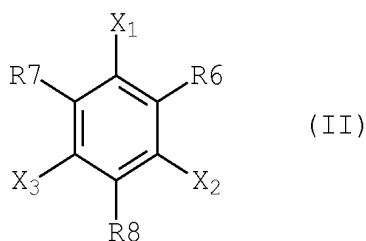
20. Utilização de uma composição de poliolefina compreendendo

- (a) um homo- ou co-polímero de etileno ou um homo- ou co-polímero de propileno (A),
- (b) um estabilizante do tipo vitamina E (B) de acordo com a fórmula (I):



em que R1, R2, R3, R4 e R5 são independentemente H, ou radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender heteroátomos, e

(c) um estabilizante fenólico (C) de acordo com a fórmula (II):



em que R6, R7 e R8 são independentemente radicais hidrocarbilo alifáticos ou aromáticos não substituídos ou substituídos que poderão compreender grupos OH em que além de grupos OH não estão presentes quaisquer outros heteroátomos adicionais em R6, R7 e R8; e X1, X2, e X3 são independentemente H ou OH, com a condição de que pelo menos um de X1, X2 e X3 seja OH, e,

(d) opcionalmente, um estabilizante de UV (D).

para a produção de um tubo.

Lisboa, 28 de Fevereiro de 2011

**REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO**

*Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.*

**Documentos de patentes citadas na Descrição**

- \* WO 2004033545 A
- \* WO 2005014708 A
- \* GB 2305180 A