

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 263**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013 PCT/EP2013/003950**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095090**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013 E 13818985 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2935438**

54 Título: **Utilización de aditivos para mejorar la estabilidad de tuberías contra agua que contiene desinfectante**

30 Prioridad:

21.12.2012 EP 12008539

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

06.02.2018

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**HJERTBERG, THOMAS;
ODERKERK, JEROEN;
COSTA, FRANCIS;
JERUZAL, MARK y
TRAN, ANH TUAN**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

Observaciones :

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

ES 2 653 263 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

Utilización de aditivos para mejorar la estabilidad de tuberías contra agua que contiene desinfectante

- 5 La presente invención se refiere a la utilización de aditivos en una composición de poliolefina para mejorar la resistencia de las tuberías al agua que contiene especies de cloro.

10 En muchas regiones del mundo, el agua corriente tiene que contener desinfectantes para garantizar la seguridad para el consumidor. Para el transporte de agua, las tuberías de plástico son muy adecuadas porque no son susceptibles a la corrosión en contraste con las tuberías metálicas. No obstante, tuberías hechas de material polimérico, ya son susceptibles de forma innata al envejecimiento, lo que da lugar a una pérdida de resistencia, rigidez y flexibilidad, decoloración y aspecto desagradable. Los desinfectantes que normalmente se añaden al agua son especies de cloro, como el cloro, y cada vez más dióxido de cloro. Especialmente, el dióxido de cloro es muy agresivo debido a su fuerte acción oxidante. Por consiguiente, el proceso de envejecimiento de las tuberías se acelera considerablemente cuando tales especies de cloro están contenidas en el agua corriente. La situación es aún peor en el caso de transporte de agua caliente o regiones con clima cálido que calienta las tuberías y si el agua está presurizada. Por lo tanto, si las tuberías de plástico no se reemplazan con bastante frecuencia se producirán fugas e incluso la rotura de las tuberías, lo que puede resultar en daños a la propiedad y altos costes de reacondicionamiento. Sin embargo, también la sustitución periódica de las tuberías está relacionada con costes elevados. Por otra parte, desde un punto de vista ecológico, se produce mucha cantidad de residuos plásticos, que podría evitarse mediante la utilización de tuberías con un tiempo de vida prolongado.

25 Durante los últimos años se han hecho muchos esfuerzos para superar estas demandas. Por lo tanto, hoy en día es bien conocido en la técnica que los antioxidantes y los estabilizadores ópticos pueden evitar o como mínimo resistencia al agua que contiene especies de cloro. Varios tipos de aditivos, especialmente estabilizadores, se añaden a los polímeros para protegerlos durante el procesado y para lograr las propiedades deseadas de utilización finales. Los estabilizantes utilizados tradicionalmente y en la actualidad comprenden compuestos fenólicos estéricamente impedidos, aminas aromáticas, estabilizantes de amina impedidos, órgano-fosfitos/fosfonitos y tioéteres. Sin embargo, las combinaciones apropiadas de estabilizantes tienen que seleccionarse cuidadosamente dependiendo de las propiedades finales deseadas que debe tener el artículo polimérico y dependiendo del campo de aplicación. El documento JP 62-158 737 describe una composición de poliolefina con una excelente estabilidad del proceso térmico y resistencia a la coloración que comprende un compuesto de 6-hidroxicumarona y un compuesto fenólico o un compuesto fosfonito.

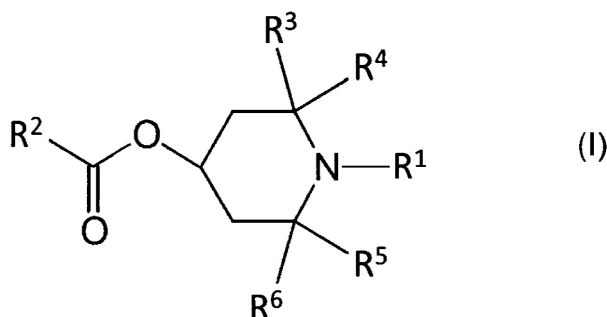
- 35 El documento EP 1 024 165 da a conocer una composición estabilizante para materiales poliméricos orgánicos que contienen compuestos de 6-hidroxicromano y un antioxidante fenólico.

40 El documento WO 97/49758 da a conocer composiciones estabilizantes que comprenden, como mínimo, un fenol estéricamente impedido, como mínimo, un antioxidante que contiene fósforo y, como mínimo, un compuesto de tocoferol.

45 Sin embargo, durante los últimos años se ha comprobado que los antioxidantes utilizados en las composiciones de poliolefina para tuberías que se sabe que proporcionan una buena resistencia al agua clorada no necesariamente proporcionan una resistencia satisfactoria contra el agua que contiene dióxido de cloro. Sin embargo, dado que el dióxido de cloro se utiliza cada vez más como desinfectante de agua, todavía hay una necesidad de una protección más eficaz de una composición de poliolefina que está en contacto a largo plazo con agua que contiene ClO_2 y, por lo tanto, permite una vida útil más larga de, por ejemplo, una tubería hecha de la composición de poliolefina.

50 Sorprendentemente, se descubrió que el objetivo anterior se puede resolver mediante la utilización de un aditivo de la fórmula siguiente (I) contenida en una composición de poliolefina, que además comprende un pigmento orgánico macrocíclico. De acuerdo con ello, la presente invención se basa en el hallazgo de que mediante la utilización de un estabilizante UV de la fórmula (I) siguiente en una composición de poliolefina que comprende además un pigmento orgánico macrocíclico, la vida útil de la tubería hecha de la composición de poliolefina se puede prolongar.

- 55 Por lo tanto, la presente invención proporciona la utilización de un estabilizante de UV (A) de fórmula (I):



en la que

- 5 - R^1 y R^2 son independientemente H o radicales hidrocarbilo aromáticos o alifáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos éster y heteroátomos; y
 10 - R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son, independientemente, radicales hidrocarbilo C_1 - C_4 alifáticos no sustituidos o sustituidos para aumentar la resistencia de una composición de poliolefina frente a la degradación causada por contacto con agua que contiene dióxido de cloro, en la que la poliolefina comprende además un pigmento orgánico macrocíclico (B).

Sorprendentemente, se ha descubierto que la adición del estabilizante UV (A) de la presente invención aumenta la resistencia de una composición de poliolefina que comprende además un pigmento orgánico macrocíclico frente a la degradación causada por agua que contiene dióxido de cloro.

Para la presente invención se aplican las siguientes especificaciones:

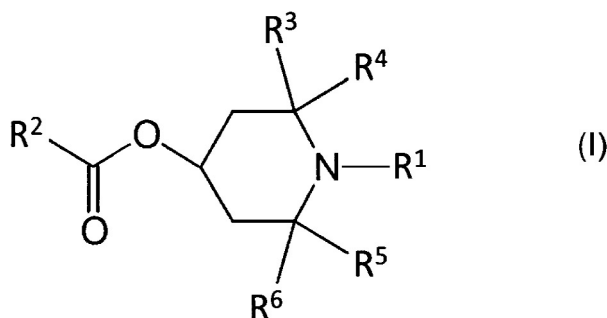
1) *Agua que contiene especies de cloro*

El agua que contiene especies de cloro es agua que contiene dióxido de cloro.

Preferentemente, la concentración de la especie de cloro en el agua que contiene especies de cloro es de 0,1 a 10 ppm, más preferentemente de 0,3 a 5 ppm y, de la forma más preferente, de 0,5 a 2 ppm.

2) *Estabilizante de UV (A)*

El estabilizante de UV (A) de acuerdo con la utilización de la presente invención tiene la siguiente fórmula (I):



en la que

- 35 - R^1 y R^2 son independientemente H o radicales hidrocarbilo aromáticos o alifáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos éster y/o heteroátomos; y
 - R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son, independientemente, radicales hidrocarbilo C_1 - C_4 alifáticos no sustituidos o sustituidos.

Los heteroátomos que pueden estar presentes en los radicales hidrocarbilo aromáticos o alifáticos no sustituidos o sustituidos o R^1 y R^2 de estabilizante UV (A) según la fórmula (I) pueden ser oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o similares. Preferentemente, los heteroátomos son oxígeno o nitrógeno o una combinación de los mismos.

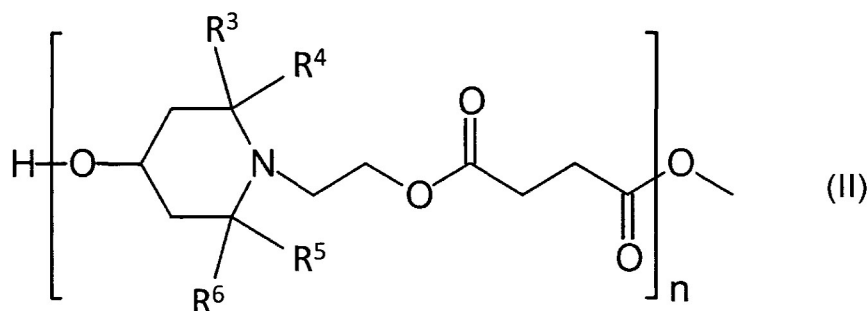
Preferentemente, R^3 , R^4 , R^5 y R^6 de fórmula (I) son independientemente metilo, etilo y/o propilo. Más preferentemente, R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son todos metilo.

Además, se prefiere que el estabilizante UV (A) sea polimérico. Polimérico significa que el estabilizante de UV (A) puede comprender la unidad estructural según la fórmula (I) varias veces, por ejemplo dos, tres o más veces. Por ejemplo, dos unidades estructurales según la fórmula (I) pueden estar unidas entre sí a través de un grupo puente.

5 Además, el estabilizante de UV (A) preferentemente no contiene una estructura de triazina.

Además, el estabilizante UV (A) está, preferentemente, saturado.

10 Preferentemente, el estabilizante de UV (A) tiene la siguiente fórmula (II):



en la que

- 15 - R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son, independientemente, radicales hidrocarbilo C₁-C₁₀ alifáticos no sustituidos o sustituidos; y
- n es de 2 a 250.

20 Preferentemente, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ de fórmula (I) y/o (II) son independientemente metilo, etilo y/o propilo. Más preferentemente, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son metilo.

Además, n es preferentemente de 4 a 240, más preferentemente, de 6 a 230 y más preferentemente de 8 a 220.

25 El estabilizante de UV (A) de acuerdo con la utilización de la presente invención es adecuadamente un estabilizante óptico de amina impedida (HALS) disponible comercialmente, como el polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol (n.º CAS: 65447-77-0; disponible comercialmente en CIBA (BASF) como Tinuvin 622).

30 Adicionalmente, la concentración del estabilizante UV (A) en la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención es, preferentemente, del 0,01 al 1% en peso, más preferentemente del 0,05 al 0,7% en peso, incluso más preferentemente del 0,1 al 0,5% en peso y, de la forma más preferente, del 0,2 al 0,4% en peso según el peso total de la composición de poliolefina.

35 El estabilizante UV (A) se puede añadir por separado a la resina base en la etapa de composición que se describe a continuación.

Sin embargo, el estabilizante UV (A) también puede estar comprendido en un lote maestro que se añade a la resina base en la etapa de composición que se describe a continuación.

3) Pigmento orgánico macrocíclico (B)

40 La composición de poliolefina puede comprender además un pigmento orgánico macrocíclico (B).

45 La IUPAC define un macrociclo como una macromolécula cíclica o una parte cíclica macromolecular de una macromolécula (Compendio de Tecnología Química IUPAC).

50 El pigmento orgánico macrocíclico (B) comprende de manera adecuada una estructura química seleccionada de entre el grupo que consiste en ftalocianina (Pc), porfirina, cianina, o derivados de los mismos o cualquier mezcla de los mismos de dos o más de ellos. Preferentemente, el pigmento orgánico macrocíclico (B) comprende una Pc y/o un derivado de la misma. Más preferentemente, el pigmento orgánico macrocíclico (B) es un complejo metálico de Pc y/o un derivado de la misma. Incluso más preferentemente, el complejo metálico de Pc y/o un derivado de la misma se selecciona de entre aluminio-Pc, níquel-Pc, cobalto-Pc, hierro-Pc, cinc-Pc, manganeso-Pc, titanio-Pc, vanadio-Pc, cobre-Pc (CuPc), sus derivados o cualquier combinación de dos o más de los mismos. Incluso más preferentemente, el pigmento orgánico macrocíclico (B) es ftalocianina de cobre (CuPc) y/o un derivado de la misma.

55 Preferentemente, el pigmento orgánico macrocíclico (B) es CuPc halogenado y/o un derivado del mismo (CuPc-Hal_m), en el que Hal significa un átomo de halógeno y m es de 0,5 a 18. Preferentemente, m es de 0,5 a 17,

- 5 más preferentemente m es de 0,5 a 15,5, incluso más preferentemente m es de 0,5 a 4 y de la forma más preferente m es de 0,5 a 1 átomos de halógeno por molécula de CuPc-Hal_m, en la que m es cualquier número real dentro de los intervalos dados e indica la halogenación promedio de las moléculas de CuPc-Hal_m y/o un derivado de las mismas. Preferentemente, los átomos de halógeno se seleccionan de entre cloro (Cl) o bromo (Br) o una combinación de los mismos. De la forma más preferente, los átomos de halógeno son cloro.
- 10 Además, el pigmento orgánico macrocíclico (B) puede ser una CuPc polimorfa y/o un derivado de la misma o una CuPc no polimorfa y/o un derivado de la misma o cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, el pigmento orgánico macrocíclico (B) es una CuPc polimorfa y/o un derivado de la misma.
- 15 Preferentemente, el pigmento orgánico macrocíclico (B) es la CuPc polimorfa y/o un derivado de la misma en la modificación de cristal α , β y/o ϵ (α -CuPc, β -CuPc y/o ϵ -CuPc), más preferentemente en la modificación del cristal α y/o β (α -CuPc y/o β -CuPc) y, de forma más preferente, en la modificación del cristal α de (α -CuPc).
- 20 Además, el pigmento orgánico macrocíclico (B) es la CuPc polimorfa y/o un derivado de la misma de fase estabilizada (^s) en la modificación de cristal α y/o ϵ (α^s -CuPc y/o ϵ^s -CuPc) y, de forma más preferentemente, en la modificación de cristal α (α^s -CuPc).
- 25 Preferentemente, la estabilización de fase de la CuPc polimorfa y/o un derivado de la misma se produce porque el pigmento orgánico macrocíclico (B) comprende Pc adicionales bien conocidas en la técnica (capítulo 3.1 "Industrielle Organische Pigmente", W. Herbst, K. Hunger, 2ª edición, VHC; ISBN 3-52728744) y/o mediante halogenación de la CuPc polimorfa y/o un derivado de la misma.
- 30 Preferentemente, el pigmento orgánico macrocíclico (B) es CuPc y/o un derivado de la misma de fase estabilizada en la modificación del cristal α mediante halogenación (α^s -CuPc-Hal_m), en la que Hal significa átomo de halógeno y m es de 0,5 a 4. Preferentemente m es de 0,5 a 3, más preferentemente m es de 0,5 a 2 y de forma más preferente m es de 0,5 a 1, en la que m es cualquier número real dentro de los intervalos dados e indica la halogenación promedio de las moléculas de α^s -CuPc-Hal_m. Preferentemente, los átomos de halógeno (Hal) se seleccionan de entre cloro (Cl) o bromo (Br) o una combinación de los mismos y, más preferentemente, los átomos de halógeno son cloro.
- 35 Más preferentemente, el pigmento orgánico macrocíclico (B) es CuPc y/o un derivado del mismo de fase estabilizada en la modificación de una de cristal α mediante halogenación (α^s -CuPc-Cl_m), en el que Cl significa cloro y m es de 0,5 a 1.
- 40 Incluso más preferentemente, el pigmento orgánico macrocíclico (B) es CuPc de fase estabilizada en la modificación de cristal α mediante halogenación (α^s -CuPc-Cl_m), en el que Cl significa cloro y m es de 0,5 a 1.
- 45 El pigmento orgánico macrocíclico (B) puede ser CuPc no polimorfa (^{np}) halogenada y/o un derivado de la misma (CuPc^{np}-Hal_m), en la que Hal significa átomo de halógeno y m es de 0,5 a 18. Preferentemente, m es de 2 a 17, más preferentemente, m es de 4 a 16,5 y, de la forma más preferente, m es de 13 a 16, en la que m es cualquier número real dentro de los intervalos dados e indica la halogenación promedio de las moléculas de CuPc^{np}-Hal_m. Preferentemente, los átomos de halógeno se seleccionan de entre cloro (Cl) o bromo (Br) o una combinación de los mismos. Más preferentemente, los átomos de halógeno son una combinación de cloro y bromo, en la que n es la suma del número real de los átomos de Br y el número real de los átomos de Cl por molécula de CuPc^{np}-Hal_m. Preferentemente, el número real de átomos de Br es de 4 a 13 y el número real de átomos de Cl es de 8-2 por molécula de CuPc^{np}. Incluso más preferentemente, los átomos de halógeno son cloro.
- 50 Además, el pigmento macrocíclico orgánico (B) y/o un derivado del mismo puede comprender además Pc adicionales para evitar la floculación de la CuPc y/o un derivado de las mismas. Además, estas Pc adicionales pueden apoyar la estabilización de fase de una CuPc polimorfa y/o un derivado de la misma. Estos Pc y sustancias adicionales son bien conocidas en la técnica (capítulo 3.1 "Industrielle Organische Pigmente", W. Herbst, K. Hunger, 2ª edición, VHC; ISBN 3-52728744). Las Pc adicionales utilizadas habitualmente incluyen CuPc modificada por sulfonación, sulfoamidación, introducción de grupos de ácido carboxílico, grupos de dialquilaminometileno etc., e incluyen complejos metálicos de Pc distintos de cobre, como el aluminio-Pc, magnesio-Pc, hierro-Pc, cobalto-Pc, titanio-Pc, vanadio-Pc; y/o carboxi-CuPc, carboamido-CuPc, sulfo-CuPc y/o fosfo-CuPc. Estas Pc adicionales están contenidas en el pigmento orgánico macrocíclico (B) en una cantidad que del 2-11% en peso basado en el peso del pigmento orgánico macrocíclico (B).
- 55 El pigmento orgánico macrocíclico (B) de acuerdo con la utilización de la presente invención es adecuadamente un pigmento disponible en el mercado seleccionado de Índice de Color (I.C.) Pigmento azul 15 (α -CuPc; n.º de CAS: 147-14-8), C.I. Pigmento azul 15:1 (α -CuPc^s-Cl_{0,5-1}; n.º CAS: 147-14-8), C.I. Pigmento azul 15:2 (α -CuPc^s-Cl_{0,5-1}; n.º CAS: 147-14-8), C.I. Pigmento azul 15:3 (β -CuPc; n.º CAS: 147-14-8), C.I. Pigmento azul 15:4 (β -CuPc; n.º CAS: 147-14-8), C.I. Pigmento azul 15:6 (ϵ -CuPc; n.º CAS: 147-14-8), C.I. Pigmento azul 16 (Pc; 574-93-6), C.I. Pigmento verde 7 (CuPc-Cl₁₄₋₁₅; n.º CAS: 1328-53-6) y/o C.I. Pigmento verde 36 (CuPc-Br₁₄₋₁₅Cl₈₋₂; n.º CAS: 14302-13-7) y
- 65

mezclas de los mismos. Son especialmente adecuados C.I. Pigmento azul 15:1, C.I. Pigmento azul 15:3 y C.I. Pigmento verde 7 y mezclas de los mismos. El más adecuado es C.I. Pigmento azul 15:1.

5 Preferentemente, la concentración del pigmento orgánico macrocíclico (B) en la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención es del 0,01 al 10% en peso basado en la composición de poliolefina total. Más preferentemente, la concentración del pigmento orgánico macrocíclico (B) es del 0,02 al 5,0% en peso, incluso más preferentemente del 0,03 al 2,0% en peso y, más preferentemente, del 0,04 al 1,0% en peso basado en el peso total de la composición de poliolefina.

10 Además, los pigmentos orgánicos macrocíclicos (B) pueden comprender solamente una de las Pc preferidas anteriormente o un derivado de la misma o cualquier combinación de dos o más de las PC preferidas anteriormente o derivados de las mismas.

15 El pigmento orgánico macrocíclico (B) se puede añadir por separado a la resina base en la etapa de composición que se describe a continuación.

Sin embargo, el pigmento orgánico macrocíclico (B) también puede estar comprendido en un lote maestro que se añade a la resina base en la etapa de composición que se describe a continuación.

20 *4) Pigmento inorgánico (C)*

Además, se prefiere que la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención comprende uno o más pigmentos inorgánicos (C).

25 Preferentemente, el uno o más pigmentos inorgánicos (C) se seleccionan de azul ultramarino que tiene el n.º CAS: 57455-47-5 o dióxido de titanio que tiene el n.º CAS: 13463-67-7 o una combinación de los mismos.

30 El uno o más pigmentos inorgánicos (C) de acuerdo con la utilización de la presente invención son adecuadamente pigmentos disponibles comercialmente. Para azul ultramarino, por ejemplo, se puede utilizar Pigmento Azul 29 (n.º CAS: 57455-47-5) y para el dióxido de titanio C.I. Pigmento Blanco 6 (n.º CAS: 13463-67-7) o Anatasa (n.º CAS: 98084-96-9).

35 Preferentemente, la concentración total del uno o más pigmento inorgánicos (C) en la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención es del 0,1 al 1% en peso basado en la composición de poliolefina total. Más preferentemente, la concentración del uno o más pigmentos inorgánicos (C) es del 0,05 al 0,7% en peso, incluso más preferentemente de 0,1 a 0,5% en peso y, más preferentemente, del 0,15 al 0,4% en peso basado en el peso total de la composición de poliolefina.

40 Adicionalmente, la concentración del Azul Ultramarino en la composición de poliolefina es, preferentemente, del 0,01 al 1% en peso, más preferentemente del 0,05 al 0,5% en peso y, más preferentemente, del 0,1 al 0,3% en peso basado en el peso total de la composición de poliolefina.

45 La concentración del dióxido de titanio en la composición de poliolefina es, preferentemente, del 0,01 al 0,5% en peso, más preferentemente del 0,02 al 0,2% en peso y, más preferentemente, del 0,03 al 0,1% en peso basado en el peso total de la composición de poliolefina.

El uno o más pigmentos inorgánicos (C) se puede/n añadir por separado a la resina base en la etapa de composición que se describe a continuación.

50 Sin embargo, el uno o más pigmentos inorgánicos (C) también pueden estar comprendidos en un lote maestro que se añade a la resina base en la etapa de composición que se describe a continuación.

55 Más aún, la concentración total de los pigmentos en la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención es, preferentemente, del 0,01 al 2% en peso, más preferentemente del 0,05 al 1% en peso, incluso más preferentemente del 0,1 al 0,5% en peso y, de la forma más preferente, del 0,15 al 0,35% en peso según el peso total de la composición de poliolefina total. La concentración total de pigmentos se refiere la suma de las concentraciones del pigmento orgánico macrocíclico (B) y el uno o más pigmentos inorgánicos (C).

60 Además, los pigmentos de la composición de poliolefina opcionalmente pueden contener otros pigmentos, no mencionados en el presente documento. La concentración de todos los pigmentos en la composición de poliolefina es, preferentemente, menor del 2,5% en peso, más preferentemente menor del 1,5% en peso y, de la forma más preferente, menor del 0,7% en peso basado en el peso total de la composición de poliolefina. La concentración de todos los pigmentos se refiere la suma de las concentraciones del pigmento orgánico macrocíclico (B) y el uno o más pigmentos inorgánicos (C) y los pigmentos adicionales.

65

5) *Lote maestro*

La expresión "lote maestro" se refiere a una composición polimérica que comprende, en un material portador polimérico dispersado de manera óptima, una concentración alta de uno o más aditivos. El uno o más aditivos comprendidos típicamente se seleccionan de entre pigmentos, estabilizantes, secuestrantes de ácidos, estabilizantes de UV, agentes antiestáticos, agentes de utilización (tales como agentes auxiliares del procesamiento), agentes desmoldeantes, agentes de nucleación, cargas o agentes espumantes o similares o una combinación en los mismos. El material portador polimérico tiene que tener una buena capacidad de miscibilidad polímero-polímero con la resina polimérica utilizada para formar la composición de poliolefina final para formar, después de la composición, una mezcla polímero-polímero de una sola fase. Los materiales de soporte poliméricos utilizados típicamente comprenden polietileno, copolímero de polietileno, polipropileno, poliestireno, acetato de etilvinilo, cera de bajo peso molecular, resina alquídica o similares.

De acuerdo con la utilización de la presente solicitud, el material portador polimérico es, preferentemente, polietileno, y la composición de poliolefina es la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención y la resina polimérica es la resina base de acuerdo con la utilización de la presente invención.

Preferentemente, el lote maestro comprende el pigmento orgánico macrocíclico (B). Más preferentemente, el lote maestro puede comprender también el pigmento orgánico macrocíclico (B) y el uno o más pigmento inorgánico (C). En una realización preferente de la presente invención, el lote maestro comprende el pigmento orgánico macrocíclico (B), el uno o más pigmento inorgánico (C) y el estabilizante de UV (A).

Sin embargo, los componentes (A), (B) y (C) también se pueden añadir en diferentes lotes maestros.

La concentración del pigmento orgánico macrocíclico (B) en el lote maestro es, preferentemente, del 0,5 al 40% en peso basado en el peso total del lote maestro. Más preferentemente, la concentración del pigmento orgánico macrocíclico (A) es del 1 al 30% en peso e incluso más preferentemente del 1,5 al 20% en peso y, de la forma más preferente, del 2 al 10% en peso.

Adicionalmente, la concentración del pigmento inorgánico (C) en el lote maestro es, preferentemente, del 0,5 al 45% en peso basado en el peso total del lote maestro. Más preferentemente, la concentración del pigmento orgánico (C) es del 1 al 35% en peso e incluso más preferentemente del 5 a 25% en peso y, de la forma más preferente, del 7 al 15% en peso.

La concentración del Azul Ultramarino en el lote maestro es, preferentemente, del 0,5 al 20% en peso basado en el peso total del lote maestro. Más preferentemente, la concentración del Azul Ultramarino es del 1 al 15% en peso y de la forma más preferente del 5 al 10% en peso.

Adicionalmente, la concentración del dióxido de titanio en el lote maestro es, preferentemente, del 0,5 al 40% en peso basado en el peso total del lote maestro. Más preferentemente, la concentración del dióxido de titanio es del 1 al 30% en peso e incluso más preferentemente del 1,5 al 20% en peso y, de la forma más preferente, del 2 al 10% en peso.

Preferentemente, la concentración del estabilizante de UV (A) en el lote maestro es del 1 al 20% en peso, más preferentemente del 5 al 17% en peso y, más preferentemente, del 10 al 15% en peso basado en el peso total del lote maestro.

Adicionalmente, el lote maestro puede comprender adicionalmente aditivos habituales para la utilización con poliolefinas, tales como otros pigmentos, secuestrantes de ácidos, otros estabilizantes de UV, agentes antiestáticos, agentes de utilización (tales como agentes auxiliares del procesamiento), agentes desmoldeantes, agentes nucleantes, cargas o agentes espumantes y similares o cualquier combinación de los mismos.

La cantidad total de tales aditivos usuales es habitualmente del 10% en peso o menor en base al peso total del lote maestro.

Preferentemente, el lote maestro según la utilización de la presente invención se agrega a la resina base en la etapa de composición que se describe a continuación.

Preferentemente, la concentración del lote maestro en la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención es del 0,5 al 10% en peso basado en la composición de poliolefina. Más preferentemente, la concentración es del 1 al 5% en peso y, de la forma más preferente, del 1,5 al 3% en peso.

Además del lote maestro de acuerdo con la utilización de la presente invención, uno o más lotes maestros adicionales que tienen una composición diferente pueden estar comprendidos en la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención.

Preferentemente, el uno o más lotes maestros adicionales se agregan a la resina base en la etapa de composición que se describe a continuación.

6) *Composición de poliolefina*

5 Preferentemente, la composición de poliolefina según la utilización de la presente invención comprende una resina base que comprende un homopolímero o copolímero de poliolefina.

10 El término "resina base" denota, en caso de que no se agregue lote maestro a la resina base, la totalidad de los componentes poliméricos en la composición de poliolefina según la utilización de la presente invención, constituyendo habitualmente, como mínimo, el 90% en peso del peso total de la composición de poliolefina.

15 En caso de que se añada un lote maestro a la resina base, el término "resina base" indica la totalidad de los componentes poliméricos en la composición de polietileno según la utilización de la presente invención, excepto el material polimérico portador comprendido en el lote maestro añadido a la resina base.

La totalidad de los componentes poliméricos en la composición de poliolefina constituye usualmente, como mínimo, el 90% en peso del peso total de la composición de poliolefina.

20 Preferentemente, la composición de poliolefina es una composición de polietileno.

Se prefiere que la resina base comprenda un homopolímero o copolímero de etileno.

25 Se prefiere que la resina base consista en un homopolímero o copolímero de etileno.

En una realización de la invención, la resina base comprende dos o más fracciones de polietileno con un peso molecular promedio en peso diferente. Dichas resinas generalmente se denominan resinas multimodales.

30 Las composiciones de poliolefina y, en particular, las composiciones de polietileno que comprenden resinas base multimodales se usan frecuentemente, por ejemplo, para la producción de tuberías debido a sus propiedades físicas y químicas favorables, tal como por ejemplo, la resistencia mecánica, la resistencia a la corrosión y la estabilidad a largo plazo. Tales composiciones se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0 739 937 y WO 02/102891. Una composición de poliolefina especialmente adecuada para la utilización en la presente invención es la composición de polietileno descrita en el ejemplo según la invención del documento EP 1 655 333.

35 El término peso molecular, tal como se usa en el presente documento, generalmente indica el peso molecular promedio en peso M_w .

40 Como se ha mencionado, usualmente una composición de poliolefina y en particular una composición de polietileno que comprende, como mínimo, dos fracciones de poliolefina, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización que dan como resultado pesos moleculares promedio en peso diferentes para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones poliméricas diferentes por las que está compuesta la composición. Por lo tanto, por ejemplo, una composición que consiste en dos fracciones solo se llama "bimodal".

45 La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular, de dicha poliolefina o polietileno multimodal mostrará dos o más máximos o como mínimo estará claramente ensanchada en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

50 Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso secuencial de múltiples etapas, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución del peso molecular y de peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución del peso molecular de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución del peso molecular para el producto polimérico resultante total, generalmente produciendo una curva con dos o más máximos distintos.

55 En la realización preferente en la que la resina base consiste en dos fracciones de polietileno, la fracción que tiene un peso molecular promedio en peso se denota fracción (i), la otra fracción se denota (ii).

60 La fracción (i) es, preferentemente, un homopolímero de etileno. Como cuestión de definición, la expresión "homopolímero de etileno" utilizada en el presente documento se refiere a un polímero de etileno que consiste sustancialmente, es decir, en, como mínimo, el 98% en peso, preferentemente, como mínimo, el 99% en peso, de la forma más preferente el 99,8% de unidades de etileno.

La fracción (ii) preferentemente es un copolímero de etileno, y, preferentemente, comprende, como mínimo, un 0,1% en moles de, como mínimo, un comonomero de alfa-olefina. El contenido de comonomero es, preferentemente, como máximo, un 14% en moles.

5 El contenido de comonomero de la resina base de la composición de poliolefina según la utilización de la presente invención es, preferentemente, como mínimo, del 0,1% en moles, más preferentemente, como mínimo, del 0,3% en moles, y aún más preferentemente, como mínimo, del 0,7% en moles de, como mínimo, un comonomero de alfa-olefina. El contenido de comonomero es, preferentemente, como máximo del 7,0%, más preferentemente, como máximo, del 6,0% en moles, y aún más preferentemente como máximo del 5,0% en moles.

10 Como comonomero de alfa-olefina, se usa preferentemente una alfa-olefina que tiene de 4 a 8 átomos de carbono. Todavía más preferentemente, se usa una alfa-olefina seleccionada de entre 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Más preferentemente, la alfa-olefina es 1-hexeno.

15 La resina base tiene preferentemente un MFR₅ (190 °C, 5 kg) en el intervalo de 0,01 a 2,0 g/10 min cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 1333, condición T. Más preferentemente, el MFR₅ está en el intervalo de 0,05 a 1,0 g/10 min y, de la forma más preferente, en el intervalo de 0,1 a 0,6 g/10 min.

20 La densidad de la resina base está, preferentemente, en el intervalo de 925 a 965 kg/m³, más preferentemente de 932 a 955 kg/m³, incluso más preferentemente de 935 a 951 kg/m³ y, de la forma más preferente, de 942 a 950 kg/m³ cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 1 183-1:2004 (Procedimiento A).

25 Además de la resina base y el pigmento orgánico macrocíclico (B) y/o el estabilizante de UV (A), aditivos habituales para su utilización con poliolefinas, tales como otros pigmentos, antioxidantes, estabilizantes, secuestrantes de ácido, otros estabilizantes de UV, agentes antiestáticos, agentes de utilización (tales como agentes auxiliares del procesamiento), agentes desmoldeantes, agentes nucleantes, cargas o agentes espumantes y similares o una combinación de los mismos pueden estar comprendidos en la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización en la presente invención.

30 La cantidad total de tales aditivos usuales es habitualmente del 10% en peso o menor en base al peso total de la composición de poliolefina.

35 Los catalizadores de polimerización para la producción de la resina base utilizada en la presente invención incluyen catalizadores de coordinación de un metal de transición, tales como Ziegler-Natta (ZN), metalocenos, no metalocenos, catalizadores de Cr, etc. El catalizador puede estar soportado, por ejemplo con soportes convencionales que incluyen sílice, soportes que contienen Al y soportes basados en dicloruro de magnesio. Preferentemente, el catalizador es un catalizador de ZN, más preferentemente el catalizador es un catalizador de ZN no soportado en sílice, y de la forma más preferente un catalizador de ZN basado en MgCl₂.

40 El catalizador de Ziegler-Natta comprende además preferentemente un compuesto de metal del grupo 4 (numeración de grupos según el nuevo sistema de la IUPAC), preferentemente titanio, dicloruro de magnesio y aluminio.

45 El catalizador puede estar disponible comercialmente o se puede producir de acuerdo o de forma análoga a la literatura. Para la preparación del catalizador preferente utilizable en la invención, se hace referencia a los documentos WO 2004/055068 y WO 2004/055069 de Borealis y al documento EP 0 810 235. El contenido de estos documentos en su totalidad se incorpora en el presente documento por referencia, en particular en relación las realizaciones generales y todas las preferentes de los catalizadores descritos en los mismos, así como los procedimientos para la producción de los catalizadores. Catalizadores de Ziegler-Natta particularmente preferentes se describen en el documento EP 0 810 235. De forma más preferentemente, como catalizador, se usa un catalizador de Ziegler-Natta de acuerdo con el ejemplo 1 del documento EP 0 688 794.

50 Preferentemente, la composición de poliolefina se produce en un proceso que comprende una etapa de composición.

55 En la etapa de composición, el estabilizante de UV (A) o el lote maestro o cualquier combinación de uno o más de ellos tal como se ha definido anteriormente y opcionalmente aditivos habituales y otros lotes maestros se añaden a la resina base, que se obtiene típicamente como polvo de resina base desde el reactor, y se extruyen juntos en una extrusora para producir la composición de acuerdo con la utilización de la presente invención.

60 Sin embargo, la adición del estabilizante de UV (A) o del lote maestro o cualquier combinación de uno o más de ellos tal como se ha definido anteriormente y, opcionalmente, los aditivos habituales y otros lotes maestro también puede producirse durante el proceso de polimerización de las fracciones (i) y/o (ii) de la resina base y/o pueden añadirse a la composición de poliolefina antes o después de la etapa de composición.

65

Por supuesto, cuando se utiliza la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención, se pueden añadir otros compuestos seleccionados de entre aditivos, cargas, minerales y lubricantes convencionales para mejorar las características de procesabilidad y de la superficie de los mismos.

- 5 La composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención muestra, sorprendentemente, una resistencia mejorada a la exposición a agua que contiene especies de cloro.

10 Preferentemente, la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención tiene un tiempo hasta el fallo tras la exposición a agua que contiene dióxido de cloro a una concentración de dióxido de cloro de 1 mg/l y a una temperatura de 40 °C de 350 días o más cuando se mide según la prueba de resistencia a especies de cloro. Más preferentemente, la composición tiene un tiempo hasta el fallo de 450 días o más, incluso más preferentemente de 500 días o más y, de forma más preferentemente de 565 o más. El límite superior del tiempo hasta el fallo no suele superar los 5000 días.

15 Adicionalmente, la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención tiene, preferentemente, un tiempo de inducción de oxidación (TIO) de, como mínimo, el 10% del tiempo inicial de inducción de oxidación, más preferentemente de, como mínimo, el 50%, incluso más preferentemente de, como mínimo, el 75% y, de forma más preferente, de, como mínimo, el 80% después de la exposición al agua que contiene dióxido de cloro a una concentración de dióxido de cloro de 1 mg/l y a una temperatura de 40 °C durante 1 mes cuando se determina de acuerdo con la medición del TIO.

La composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención se usa, preferentemente, en tuberías. Dichas tuberías muestran una resistencia mejorada frente al agua que contiene especies de cloro.

- 25 El término "tubería" comprende tuberías, así como todas las piezas complementarias para tuberías, tales como accesorios, válvulas, cámaras y todas las demás partes que habitualmente son necesarias para un sistema de tuberías.

30 Preferentemente, una tubería de este tipo se utiliza para el transporte de agua. Más preferentemente, dicha tubería se utiliza para el transporte de agua que contiene especies de cloro. Es todavía más preferente que la tubería se utilice para el transporte de agua que contiene cloro y/o agua que contiene dióxido de cloro. Es más preferente que la tubería se utilice para el transporte de agua que contiene dióxido de cloro.

35 La tubería es adecuada para la utilización en un sistema de suministro de agua potable.

La tubería puede utilizarse como una tubería de agua caliente y/o fría, es decir, que está diseñada para el transporte de agua caliente y/o frío y/o agua que contiene especies de cloro.

40 Las tuberías se producen, preferentemente, mediante la extrusión de la composición de poliolefina de acuerdo con la utilización de la presente invención.

45 Preferentemente, una tubería de acuerdo con la utilización de la presente invención tiene un tiempo hasta el fallo tras la exposición a agua que contiene dióxido de cloro a una concentración de dióxido de cloro de 1 mg/l y a una temperatura de 40 °C de 350 días o más cuando se mide según la prueba de resistencia a especies de cloro. Más preferentemente, la tubería tiene un tiempo hasta el fallo de 450 días o más, incluso más preferentemente de 500 días o más y, de forma más preferentemente de 565 o más. El límite superior del tiempo hasta el fallo no suele superar los 5000 días.

50 Adicionalmente, una tubería de acuerdo con la utilización de la presente invención tiene, preferentemente, un tiempo de inducción de oxidación de, como mínimo, el 10% del tiempo inicial de inducción de oxidación, más preferentemente de, como mínimo, el 50%, incluso más preferentemente de, como mínimo, el 75% y, de forma más preferente, de, como mínimo, el 80% después de la exposición al agua que contiene dióxido de cloro a una concentración de dióxido de cloro de 1 mg/l y a una temperatura de 40 °C durante 1 mes cuando se determina de acuerdo con la medición del TIO.

55 **Figura**

La figura 1 ilustra el porcentaje de TIO después de un tratamiento de 1 mes con agua que contiene dióxido de cloro cuando se determina de acuerdo con la medición del TIO de la prueba 1.

60 La figura 2 ilustra el TIO en [min] después de un tratamiento con agua que contiene dióxido de cloro cuando se determina de acuerdo con la medición del TIO de la prueba 1.

Ejemplos

Definiciones y procedimientos de medición

5 a) *Ensayo de resistencia a especies de cloro*

La extrusión se realizó en una extrusora Battenfeld Uniex 1-45-25 D, año de fabricación 1987, y un tornillo de 3 zonas. Las composiciones que se van a analizar se conforman en tuberías que tienen un diámetro exterior de 25 mm, un espesor de pared de 2,3 mm y una longitud de 1 m.

10

El siguiente perfil de temperatura se aplica para la extrusión de tuberías:

	Entrada	Cilindro			Cabeza de la tubería					Molde
Zona	0	1	2	3	1	2	3	4	5	6
[°C]	49	175	180	185	195	195	195	195	195	195

15

Las tuberías se sometieron a agua que contiene dióxido de cloro en una concentración de 1 mg/l +/- 0,05 a una tensión hidrostática de 0,6 MPa y una temperatura de 40 °C. El caudal del agua fue de 200 litros/hora. La concentración de dióxido de cloro se monitorizó y se controló durante la medición. En las pruebas se probaron dos tuberías de cada composición. Cada tubería se analizó hasta que falló.

20

b) *Medición del TIO (Ensayo 1)*

25

El tiempo de inducción de la oxidación (TIO) a 200 °C se determina con un TA Instrument Q20 de acuerdo con la norma ISO11357-6. La calibración del instrumento se realiza con indio y estaño, según la norma ISO 11357-1. El error máximo de la temperatura de calibración fue de menos de 0,1 K. Cada muestra de ensayo se coloca en un crisol abierto de aluminio, se calienta desde 25 °C hasta 200 °C a una velocidad de 20 °C min⁻¹ en nitrógeno (>99,95% en volumen de N₂, <5 ppm de O₂) con un caudal de gas de 50 ml min⁻¹ y se dejó reposar durante 5 minutos antes de cambiar la atmósfera a oxígeno puro (>99,95% en volumen de O₂), también a un caudal de 50 ml min⁻¹. Las muestras se mantuvieron a temperatura constante y se registró el calor exotérmico asociado con la oxidación. El TIO es el intervalo de tiempo entre el inicio del flujo de oxígeno y el inicio de la reacción oxidativa. Cada punto de datos presentado fue el promedio de tres mediciones independientes.

30

El TIO se midió en muestras de tuberías antes (tiempo de inducción de oxidación inicial), es decir a 0 meses, y después de 1 mes de tratamiento con agua que contiene dióxido de cloro utilizando las mismas condiciones que las descritas anteriormente para el ensayo de resistencia a especies de cloro del párrafo (a). Posteriormente, se calculó el porcentaje del TIO después de 1 mes (% de TIO después de 1 mes) con respecto al TIO inicial.

35

Preparación de la muestra:

40

Las composiciones que se van a analizar se conformaron en tuberías y se expusieron a agua que contiene dióxido de cloro, ambas de acuerdo con el ensayo de resistencia a especies de cloro descrito en el párrafo (a). Después de 1 mes se detuvo el ensayo de resistencia a especies de cloro y se prepararon muestras de ensayo de las tuberías probadas para medir el TIO. Con este fin, desde la superficie interna de las tuberías probadas se cortaron muestras de polímero con un espesor de 0,6 mm utilizando una máquina de torneado y se descargaron. Posteriormente, de las regiones cortadas se cortaron más muestras de polímero con un espesor de 0,2 mm utilizando una máquina de torneado y se recogieron. A partir de estas muestras con un espesor de 0,2 mm se produjeron placas moldeadas por compresión de 0,2 mm con un espesor de 1 ± 0,1 mm a una temperatura de 190 °C. De estas placas moldeadas por compresión se cortaron las muestras de ensayo para la prueba del TIO con una geometría cilíndrica con un diámetro de 5 mm y un espesor de 1 ± 0,1 mm con un peso de 10 ± 2 mg.

45

50

c) *Medición del TIO (Ensayo 2)*

Preparación de la muestra:

55

Se extruyeron cintas con una dimensión de anchura de 35 mm y un espesor 0,3 mm en una extrusora Collin teach-line E 20T. Las cintas se produjeron con las siguientes temperaturas fijadas: 180/190/210 °C y 30 rpm.

Exposición a dióxido de cloro:

60

La exposición de las muestras de cinta a agua que contiene 10 ppm de ClO₂ se llevó a cabo en un equipo KTH a escala de laboratorio. El pH se mantuvo constante a 6,8 ± 0,1 y se llevaron a cabo los experimentos a 70 °C. Se perforaron muestras de discos a través del espesor de la cinta (0,3 mm) para las mediciones del TIO a 210 °C. En el procedimiento de ensayo aplicado en el presente documento, se realizó la siguiente modificación. En lugar de utilizar

una fase escualano, se han utilizado compuestos de polietileno. Los compuestos se extruyeron a continuación en forma de una cinta fina (0,3 mm de espesor) y, después, se insertaron estas cintas en el agua que contiene dióxido de cloro utilizando la misma configuración que se trata en Polymer Testing, volumen 28, número 6, septiembre de 2009, páginas 661-667. A continuación, se extrajo la parte de las muestras de cinta del contacto con el agua a diferentes intervalos de tiempo y se analizó mediante la medición del TIO a 210 °C.

Medición del TIO:

Se determinó el tiempo de inducción de oxidación (TIO) a 210 °C en un instrumento Mettler-Toledo DSC-820 de temperatura y energía calibradas de acuerdo con la norma ASTM D3895. La calibración del instrumento se realizó por fusión de indio de alta pureza y cinc de alta pureza y registrando el inicio de la fusión y el calor de fusión para cada una de estas sustancias. El error máximo de la temperatura de calibración fue de menos de 0,1 K. Cada muestra de polímero (geometría cilíndrica con un diámetro de 5 mm y espesor de $0,3 \pm 0,05$ mm) con un peso de 5 ± 1 mg se introdujo en un crisol de aluminio estándar 100 µl con tres agujeros (diámetro = 1 mm) de la cubierta, se calentó de 25 °C a 210 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹ en nitrógeno (>99,95% en volumen de N₂, < 5 ppm de O₂) con un caudal de gas de 50 ml min⁻¹ y se dejó reposar durante 5 minutos antes de cambiar la atmósfera a oxígeno puro (>99,95% en volumen de O₂), también a un caudal de 50 ml min⁻¹. Las muestras se mantuvieron a temperatura constante y se registró el calor exotérmico asociado con la oxidación. El tiempo de inducción de la oxidación se determinó como el tiempo entre el inicio del flujo de oxígeno y la intersección entre la línea de base isotérmica y la tangente a una desviación de 1,5 W g⁻¹ desviación con respecto a la línea de base. Cada punto de datos presentado fue el promedio de dos mediciones independientes.

El procedimiento de la tangente, descrito anteriormente, es el medio preferente de determinación del punto de intersección. Si la reacción de oxidación es lenta, sin embargo, el pico exotérmico se convierte en un borde de ataque, donde puede ser difícil seleccionar una tangente apropiada.

Si la selección de la línea de base apropiada no es evidente por el procedimiento de la tangente, se puede utilizar un procedimiento de desplazamiento. Conforme a esto, se traza una segunda línea de base paralela a la primera línea de base a una distancia de 0,05 W/g por encima de la primera línea de base. La intersección de esta segunda línea con la señal exotérmica se define como el inicio de la oxidación.

Se midieron muestras dobles de cada condición y se calculó el valor medio. El valor del TIO a 210 °C de una muestra no expuesta previamente al dióxido de cloro significa el valor inicial del TIO a 210 °C.

Las mediciones del tiempo de inducción de la oxidación (TIO a 210 °C) se realizaron después de diferentes tiempos de exposición en el agua que contiene dióxido de cloro anterior.

d) Densidad

La densidad se mide según la norma ISO 1183-1:2004 (el procedimiento A) sobre una muestra moldeada por compresión preparado de acuerdo con la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se indica en kg/m³.

e) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190 °C para polietileno a una carga de 2,16 kg (MFR₂) o 5,00 kg (MFR₅).

f) MRS

El MRS de las tuberías preparadas conforme a la norma ISO 1167 se extrapola conforme a los principios de la norma ISO 9080. T.

55 Lista de aditivos

Irgafos 168: Antioxidante,
Tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato obtenido de BASF,
N.º CAS: 31570-04-4

Estearato de Ca Obtenido de Faci,
N.º CAS: 1592-23-0

<i>Tinuvin 622:</i>	Estabilizante de UV, Polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol obtenido de BASF, N.º CAS: 65447-77-0
Pigmento azul 29	N.º CAS: 57455-37-5 (Azul Ultramarino)
Pigmento azul 15:1	N.º CAS: 147-14-8 (azul ftalocianina)
Pigmento blanco 6	N.º CAS: 13463-67-7
<i>Elftex TP:</i>	Negro de carbono de Cabot N.º CAS: 1333-86-4
<i>PE-1:</i>	Polietileno, MFR ₂ de 2 g/10 min y una densidad de 923 kg/m ³
<i>PE-2:</i>	Polietileno, MFR ₂ de 12 g/10 min y una densidad de 962 kg/m ³
<i>Lote maestro azul (Azul MB):</i>	
Pigmento azul 15:1	2,5% en peso
Pigmento azul 29	8,5% en peso
Pigmento blanco 6	2,7% en peso
PE-1	86,3% en peso
<i>Lote maestro de negro de carbono (CB-MB):</i>	
Elftex TP	39,5% en peso
PE-2	60,5% en peso

Composiciones de polietileno

a) Ejemplo de la invención (EI):

5 La resina base bimodal utilizada para la composición tiene una densidad de 948 kg/m³ y un MFR₅ de 0,3 g/10 min. La resina base del EI se produce como se describe en el ejemplo del documento EP1 655 333. La densidad de la composición de polietileno del EI es 959 kg/m³ y el MFR₅ es 0,3 g/10 min. La composición de polietileno resultante del EI se clasifica como material PE-100 (MRS 10,0 N/mm²).

b) Ejemplo comparativo 1 (EC1):

10 La densidad de la composición de polietileno del EC1 es 959 kg/m³ y el MFR₅ de 0,3 g/10 min. La composición de polietileno resultante del EC1 se clasifica como material PE-100 (MRS 10,0 N/mm²).

c) Ejemplo comparativo 2 (EC2):

15 La densidad de la composición de polietileno del EC2 es 951 kg/m³ (norma ISO 1872-2/ISO 1183) y el MFR₅ y el MFR₅ 0,9 g/10 min (norma ISO 1133, 190 °C, 5,0 kg). La composición de polietileno resultante del EC2 se clasifica como material de PE-80 (MRS 8,0 N/mm²).

Ensayo de resistencia a especies de cloro y medición del TIO (ensayo 1)

25 Para la medición del TIO (ensayo 1), los ejemplos de la invención y comparativos se mezclaron/homogeneizaron en fusión en una Buss-Co-Kneader 100 MDK/E-11 L/D. La resina base y los aditivos respectivos que se enumeran en la tabla 2 se introdujeron en la primera entrada del mezclador de la Buss Co-Kneader, que es una extrusora de husillo único con una extrusora de un solo husillo de descarga aguas abajo con una unidad de granulación que corta gránulos en estado fundido y enfriando con agua.

30 El perfil de temperatura del mezclador era 113/173/199/193/200 °C desde la primera entrada hasta la salida, y la temperatura de la extrusora de descarga 166 °C. Las rpm del husillo del mezclador fueron de 201 rpm y el rendimiento 200 kg/h.

35 Las composiciones de los EI, EC1 y EC2 que se van a analizar se conformaron en tuberías y se expusieron a agua que contiene dióxido de cloro, de acuerdo con el ensayo de resistencia a especies de cloro descrito en el punto (a).

La tabla 2 muestra los resultados del ensayo de resistencia de especies de cloro. Para cada composición se realizaron dos ensayos con los EI, EC1 y EC2 y se calculó el promedio resultante de los días hasta el fallo.

Además, en la tabla 2 se indican los contenidos de los aditivos y los pigmentos en los EI, EC1 y EC2.

5 **Tabla 2: Contenido de los aditivos contenidos en las composiciones de polietileno de los EI, EC1 y EC2 y resultados del ensayo de resistencia a especies de cloro**

Composición de polietileno	EI	EC1	EC2
Resina base [% en peso]	97,48	93,88	93,88
Irganox 1010 [% en peso]	0,11	0,11	0,11
Irgafos 168 [% en peso]	0,11	0,11	0,11
Estearato de Ca [% en peso]	0,15	0,15	0,15
Tinuvin 622 [% en peso]	0,25	/	/
Azul MB	1,9	/	/
CB-MB [% en peso]	/	5,75	5,75
color	azul	negro	negro
material	PE-100	PE-100	PE-80
Tiempo hasta el fallo, promedio [días]	>567	341	314

10 Por otra parte, las composiciones de los EI, EC1 y EC2 se sometieron a una medición del tiempo de inducción de la oxidación (TIO). De nuevo, las composiciones de los EI, EC1 y EC2 que se van a analizar se conformaron en tuberías y se expusieron a agua que contiene dióxido de cloro, de acuerdo con el ensayo de resistencia a especies de cloro descrito en el punto (a). Después de 1 mes se detuvo el ensayo de resistencia a especies de cloro y se realizó la medición del TIO como se ha descrito anteriormente en el punto b). La tabla 3 muestra los resultados de la medición del TIO antes de la exposición a ClO₂ (TIO inicial a 0 meses) y después del tratamiento de 1 mes con agua que contiene dióxido de cloro en las condiciones de ensayo del ensayo de resistencia de especies de cloro. Cada valor es el promedio de tres mediciones independientes. En la tabla 3 y la figura 1 se ilustran los resultados del TIO en porcentaje que se mantuvo después de 1 mes (% de TIO después de 1 mes).

15 **Tabla 3: Medición del TIO de los EI, EC1 y EC2**

Ejemplo	TIO [min]		% del TIO después 1 mes
	0 meses	1 mes	
<u>EI</u>	<u>107</u>	<u>95,9</u>	<u>89,6</u>
<u>EC1</u>	<u>63</u>	<u>1,5</u>	<u>2,4</u>
<u>EC2</u>	<u>60</u>	<u>2</u>	<u>3,3</u>

20 **Medición del TIO (ensayo 2):**

25 Para la medición del TIO (ensayo 2), la resina base de ejemplo de la invención EI se mezcló en una Buss-Co-Kneader 100 MDK/E-11 L/D con diferentes aditivos para formar los compuestos 1, 2, 3, 4, y 5. La resina base y los aditivos respectivos que se enumeran en la tabla 4 se introdujeron en la primera entrada del mezclador de la Buss Co-Kneader que es un extrusor de husillo único con una extrusora única de descarga aguas abajo con una unidad de granulación que corta gránulos en estado fundido y enfriamiento con agua. El perfil de temperatura del mezclador era 113/173/199/193/200 °C desde la primera entrada hasta la salida, y la temperatura de la extrusora de descarga 166 °C. Las rpm del husillo del mezclador fueron de 201 rpm y el rendimiento 200 kg/h.

30

Tabla 4: Contenido de aditivos contenidos en las composiciones de polietileno de los compuestos 1-5

Composición de polietileno	1	2	3	4	5
Resina base [% en peso]	99,63	99,33	99,58	99,47	99,38
Irganox 1010 [% en peso]	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Irgafos 168 [% en peso]	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Estearato de Ca [% en peso]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tinuvin 622 [% en peso]	/	0,25	/	/	0,25
Pigmento azul 29 [% en peso]	/	/	/	0,16	/
Pigmento azul 15:1 [% en peso]	/	0,05	0,05	/	/

Los compuestos se sometieron a la medición del TIO (ensayo 2) como se describe en el punto c) anterior. En la tabla 5 y la figura 2 se ilustran los resultados del TIO en min de los compuestos 1-5 después de la exposición a agua que contiene dióxido de cloro.

5

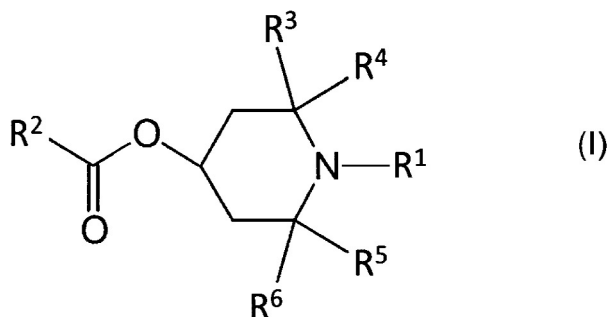
Tabla 5: TIO en [min] de los compuestos 1-5 después de la exposición a agua que contiene dióxido de cloro

Tiempo de exposición (h)	1	2	3	4	5
0	9,4	26,5	9,8	26,0	32,3
26	10,4	27,3	10,8	23,7	28
44	10,3	25,8	10,0	21,9	31
60	10,4	27,7	11,0	23,7	28,1
142	13,3	29,1	11,0	23,9	27,6
166	10,5	26,5	11,2	24,1	28,3
213	11,3	22,9	10,1	25,5	n.d.
n.d. = no determinado					

10

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un estabilizante de UV (A) de fórmula (I):



5

en la que

- 10 - R¹ y R² son independientemente H o radicales hidrocarbilo aromáticos o alifáticos no sustituidos o sustituidos que pueden comprender grupos éster y heteroátomos; y
 - R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son, independientemente, radicales hidrocarbilo C₁-C₄ alifáticos no sustituidos o sustituidos;

15

para aumentar la resistencia de una composición de poliolefina frente a la degradación causada por contacto con agua que contiene dióxido de cloro, en el que la composición de poliolefina comprende además un pigmento orgánico macrocíclico (B).

2. Utilización, según la reivindicación 1, en el que la concentración del pigmento orgánico macrocíclico (B) es del 0,01 al 10% en peso en base a la composición de poliolefina total.

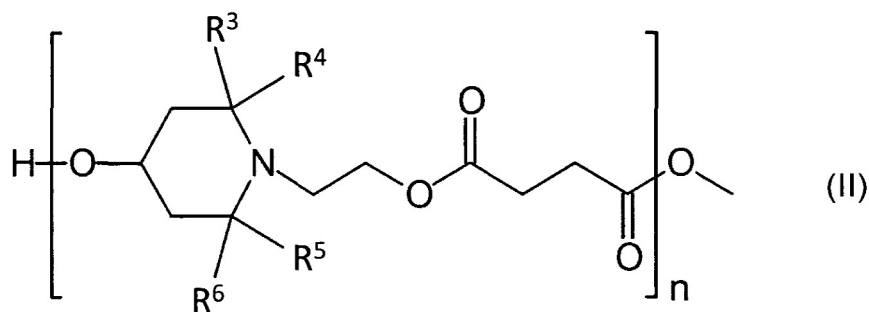
20

3. Utilización, según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el pigmento orgánico macrocíclico (B) es una ftalocianina (Pc) y/o un derivado de la misma.

4. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración del estabilizante de UV (A) es del 0,01 al 1% en peso en base a la composición de poliolefina total.

25

5. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el estabilizante de UV (A) tiene la fórmula (II) siguiente:



30

en la que

- 35 - R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son, independientemente, radicales hidrocarbilo C₁-C₁₀ alifáticos no sustituidos o sustituidos; y
 - n es de 2 a 250.

35

6. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de poliolefina comprende además uno o más pigmentos inorgánicos (C).

40

7. Utilización, según la reivindicación 6, en el que la concentración del uno o más pigmentos inorgánicos (C) es del 0,01 al 1% en peso en base a la composición de poliolefina total.

8. Utilización, según las reivindicaciones 6 ó 7, en el que el uno o más pigmentos inorgánicos (C) se seleccionan de azul ultramarino que tiene el n.º CAS 57455-37-5 y/o dióxido de titanio que tiene el n.º CAS 13463-67-7 o una combinación de los mismos.

45

9. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de poliolefina comprende una resina base que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno.
- 5 10. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo hasta el fallo de dicha composición de poliolefina tras la exposición a agua que contiene dióxido de cloro a una concentración de dióxido de cloro de 1 mg/l y una temperatura de 40 °C es de 350 días o más.
- 10 11. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de poliolefina tiene un tiempo de inducción de la oxidación de, como mínimo, el 10% del tiempo inicial de inducción de la oxidación después de la exposición a agua que contiene dióxido de cloro a una concentración de dióxido de cloro de 1 mg/l y una temperatura de 40 °C durante 1 mes.

% de TIO tras 1 mes

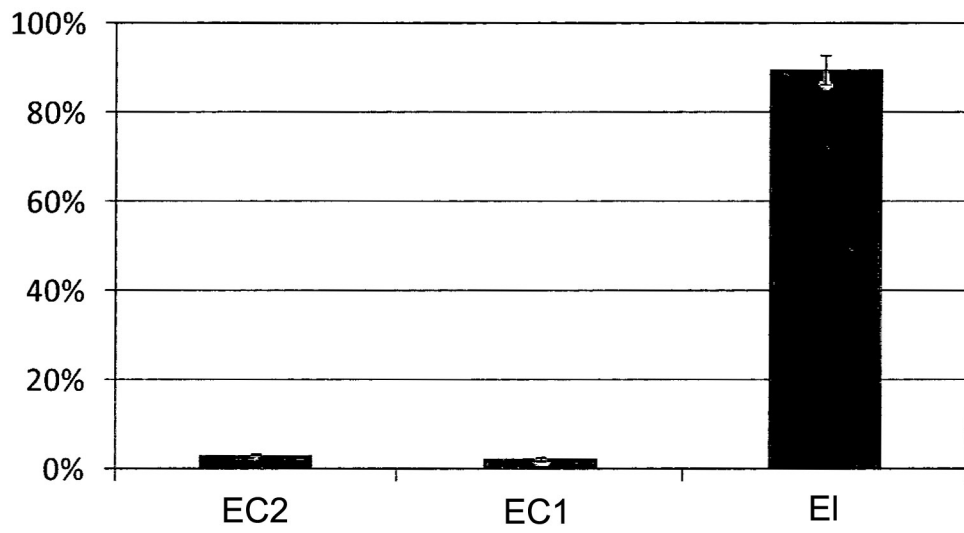


Fig. 1

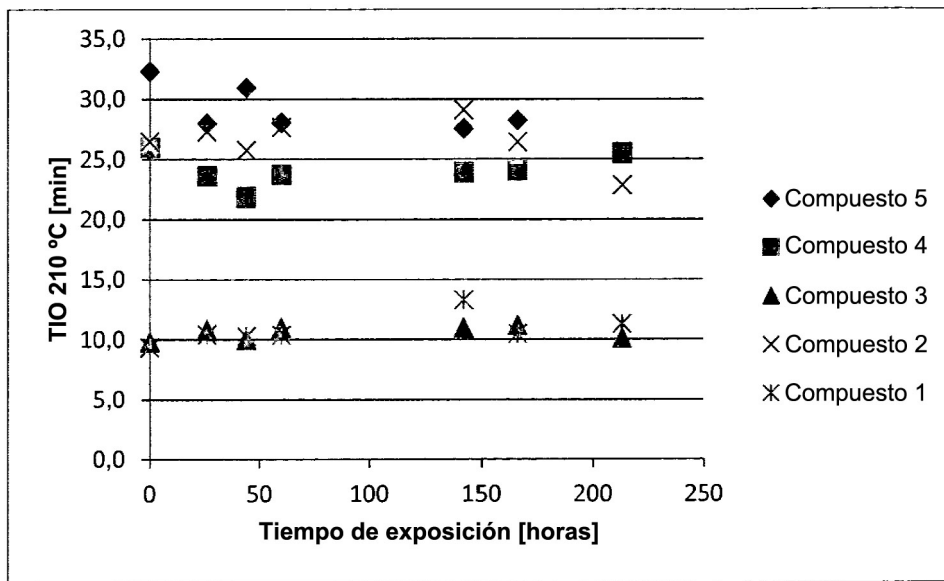


Fig. 2