



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 077**

51 Int. Cl.:

C08L 23/16 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 25/10 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08710951 .8**

96 Fecha de presentación : **01.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2110409**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.10.2009**

54 Título: **Artículo de tubería formado usando una composición de resina de propileno.**

30 Prioridad: **16.02.2007 JP 2007-36643**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.01.2011

73 Titular/es: **ASAHI ORGANIC CHEMICALS
INDUSTRY Co., Ltd.
5955, Nakanose-cho, 2-chome
Nobeoka-shi, Miyazaki 882-8688, JP**

72 Inventor/es: **Inoue, Takanori y
Kourogi, Hidehiro**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 351 077 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

Artículo de tubería formado usando una composición de resina de propileno.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a artículos de tubería formados mediante el uso de una composición a base de resinas de propileno que es adecuada para su uso en artículos de tubería, tales como tuberías producidas por un método de moldeo por extrusión, y juntas, bridas, válvulas y cubiertas de actuadores producidos por un método de moldeo por inyección. Más particularmente, la presente invención se refiere a artículos de tubería que se forman mediante una composición a base de resinas de propileno que tiene características excelentes de fluencia a altas temperaturas, una amplia gama de temperaturas de aplicación, la fragilidad a baja temperatura suprimida, de elución baja y con suavidad de la superficie interna.

15 **Antecedentes de la técnica**

Convencionalmente, una composición a base de resinas de propileno tiene excelentes características tales como rigidez, resistencia al calor, y resistencia química, y artículos de tubería de composición a base de resinas de propileno son ampliamente usados en diversos tipos de instalaciones industriales y en los campos de atención médica y de la construcción. En particular, un tubería fabricada de una composición de resina a base de propileno tiene una resistencia química a ácidos y álcalis en un intervalo de temperaturas altas (60 a 95°C) y tiene un precio bajo, y es por lo tanto adecuada como un artículo de tubería para alta temperatura de uso industrial a través del cual una solución química fluye a una temperatura alta. Con relación a estos artículos de tubería para altas temperaturas, las tuberías de metal convencionales tienden a ser sustituidas por tuberías de resina y además las resinas a base de propileno son candidatos para el material de la tubería, y por lo tanto se espera que aumente su utilización en el futuro. Un artículo de tubería de resina para temperaturas altas debe mantenerse en uso durante un largo período, mientras que hace posible que líquido fluya a una temperatura alta de 95°C (por ejemplo, cuando la relación SDR (diámetro exterior/espesor de la pared) es de 11, el artículo de tubería no debe fallar con una carga de 0,4 MPa durante 10 años). Para cumplir con estos requisitos, se requiere excelentes características de fluencia a altas temperaturas.

Anteriores composiciones a base de resinas de propileno propuestas que tienen mejores características de fluencia a temperatura alta incluyen una composición de resina con un contenido de etileno de 0,1 a 2% en peso, un índice de fluidez (lo mismo que tasa de fluidez), de 5 dg/m o menos (que corresponde a 5 g/10 min) y una distribución de peso molecular de 6 a 20 (consúltese la publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) N° 10-53628). Las características de fluencia a altas temperaturas de esta resina se ajustan a la norma DIN 8078 (a 95°C bajo una tensión de ensayo de 3,5 N/mm²) y satisfacen un tiempo de fractura de un artículo de tubería de 1.200 horas o más (2000 o más horas en el valor numérico más alto) y un tiempo de fractura mínimo de conformidad con la norma DIN 8078 de 1.000 horas o más.

Sin embargo, cuando una composición de resina convencional se utiliza como un artículo de tubería para altas temperaturas a través del cual una solución química fluye a una alta temperatura durante un largo período, se requieren características de fluencia a temperaturas más altas. Dado que la distribución del peso molecular (en lo sucesivo referida como Mw/Mn) se encuentra dentro de una amplia gama de 6 a 20 y la relación Mw/Mn está dentro de una amplia gama, contienen un alto nivel de componentes de bajo peso molecular. Por lo tanto, puesto que la elución de los componentes de la tubería es muy indeseable en una línea de tuberías que transporte un flujo de agua pura o una solución química en los ámbitos de la alimentación, atención médica y producción de semiconductores, existía el problema de que un componente de bajo peso molecular se disolviera en el líquido. Además existía el problema de que, cuando el artículo de tubería contiene un componente de bajo peso molecular, es probable que el artículo de tubería se deteriore, lo que origina el deterioro de su resistencia química. Además, existía el problema de que, ya que la fragilidad a baja temperatura no puede suprimirse como consecuencia del deterioro de la resistencia al impacto (véase el ejemplo comparativo 8: que corresponde a una composición de resina convencional), cuando el artículo de tubería se usa para tubería exterior en un ambiente donde la temperatura invernal exterior es de -20°C o más baja, el fluido llega a helarse y se expande cuando el flujo de fluido se para, y de este modo el artículo de tubería puede fallar.

Si bien hay un método en el que se aumenta una cantidad de un componente de caucho en una composición de resina convencional de manera que se suprima la fragilidad a baja temperatura, puesto que las características de fluencia a altas temperaturas se deterioran cuando la cantidad del componente de caucho aumenta, es difícil satisfacer al mismo tiempo la fuerza física a temperaturas altas y temperaturas bajas para obtener así un artículo de tubería que tenga un intervalo de aplicación de temperatura amplio, incluso cuando sólo se incrementa la cantidad del componente de caucho.

Otro método para mejorar las características de fluencia a altas temperaturas incluye un método en el que se mezclan del 25 al 65% por peso de filamentos de vidrio que tienen una longitud de 2 a 50 mm con de 35 a 75% por peso de un polímero de matriz que tiene un índice de fluidez de 50 g/10 min o más que es un homopolímero de propileno modificado o un copolímero de propileno-etileno modificado preparado por modificación de un homopolímero de propileno isotáctico o un copolímero de propileno-etileno cristalino que comprende un resto de homopolímero y un resto de copolímero de propileno-etileno isotáctico con un ácido carboxílico insaturado o su anhídrido, o una mezcla del homopolímero de propileno modificado o el copolímero de propileno-etileno modificado con el homopolímero

de propileno no modificado o el polímero de propileno-etileno no modificado para dar una composición de resina de propileno reforzada con fibra larga, y después la composición de resina de propileno reforzada con fibra larga es moldeada para obtener un artículo moldeado (consúltese la publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) No. 2002-212364).

5 La composición de resina convencional tiene excelentes características de fluencia a altas temperaturas, pero contiene fibras de vidrio largas. Por lo tanto, cuando la composición de la resina es utilizada como material de tubería para utilizarse en una tubería, las fibras de vidrio largas pueden caer dentro del fluido que fluye a través de la tubería. Además, hay el problema de que el vidrio pueda ser atacado según el tipo de líquido que fluya a través de la tubería.
10 Además, hay el problema de que una tubería obtenida por moldeo de extrusión de la composición de resina convencional no sea adecuada para usar como artículo de tubería ya que la suavidad de la pared interna está deteriorada.

Descripción de la invención

15 La presente invención se ha hecho con el fin de superar los inconvenientes de la composición a base de resina de polipropileno convencional y un objeto de la misma es proporcionar un artículo de tubería formado mediante una composición a base de resina de propileno que tiene excelentes características de fluencia a altas temperaturas, un amplio intervalo de temperaturas de aplicación con fragilidad suprimida a bajas temperaturas de elución baja y con una pared interna lisa.

20 Los presentes inventores han investigado intensamente con el fin de desarrollar una composición de mezclas de resinas a base de propileno que tenga las propiedades favorables descritas anteriormente y han encontrado que el objetivo anterior se puede lograr con una composición de resina específica a base de propileno y un componente de caucho específica a base de butadieno-estireno como componentes esenciales, y de esta manera la presente invención se ha completado.

La presente invención se refiere a un artículo de tubería formado mediante una composición a base de resinas de propileno que comprende 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) que tiene un contenido de etileno de 2 a 5%, una temperatura de cristalización de 86 a 105°C, una tasa de fluidez de 0,01 a 2,00 g/10 min y una distribución de peso molecular de 3 a 8, y de 1 a 15 partes por masa de un caucho a base de estireno-butadieno (B) con un contenido de estireno de 10 a 40% y un promedio de peso molecular de 200.000 o más como componentes esenciales, una tasa de fluidez después de amasar de 0,01 a 2,00 g/10 minutos, caracterizada porque la composición a base de resinas de propileno comprende además un estabilizador de la luz basado en una amina impedida (C) con un promedio de peso molecular de 2.000 o más en la cantidad de 0,1 a 1,0 partes por masa basado en 35 100 partes por masa de copolímero de propileno-etileno aleatorio, y se refiere también a un artículo de tubería formado mediante la composición de resinas basadas en propileno anterior, en donde el caucho a base de estireno-butadieno es un caucho de copolímero de bloque de estireno-butadieno hidrogenado.

Es necesario que el contenido de etileno del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) utilizado en la composición a base de resinas de propileno utilizado en el artículo de tubería de la presente invención sea de 2 a 5%. El contenido de etileno es preferentemente de 2% o más ya que las características de fluencia a altas temperaturas se obtienen por el contenido de etileno, mientras que el contenido de etileno es preferiblemente 5% o menos con el fin de utilizar el copolímero de propileno-etileno aleatorio como un líquido a alta temperatura, mientras que se mantiene la resistencia al calor y la rigidez del artículo de tubería. El contenido de etileno es más preferiblemente de alrededor del 3% para satisfacer las propiedades bien equilibradas, tales como las características de fluencia a alta temperatura, la resistencia al calor y la rigidez del artículo de tubería. El contenido de etileno está más preferiblemente dentro de un intervalo de 2,5 a 3,5% ya que pueden obtenerse casi las mismas propiedades físicas que en el caso del contenido de etileno del 3%. Es necesario que la temperatura de cristalización del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) de la presente invención sea de 86 a 105°C. Ya que el tiempo necesario para provocar la cristalización se acorta cuando la temperatura de cristalización se hace más alta, la temperatura de cristalización es preferiblemente 105°C o menos, para no ejercer una influencia adversa en un artículo de tuberías, tales como articulaciones, válvulas o similares, mediante la supresión de la aparición de huecos interiores en el moldeo por inyección. Ya que la rigidez y la resistencia al calor se deterioran cuando la temperatura de cristalización disminuye, la temperatura de cristalización es preferentemente de 86°C o más para el uso con un líquido a alta temperatura mientras se mantiene la resistencia al calor y la rigidez del artículo de tubería.

Es necesario que el MFR del copolímero de propileno-etileno aleatorio (A) de la presente invención sea de 0,01 a 2,00 g/10 minutos, y más preferiblemente de 0,01 a 0,60 g/minuto. El MFR es preferiblemente 0,01 g/10 minutos o más a fin de poder obtener una buena productividad de la composición a base de resinas de propileno, preferiblemente 2,00 g/10 minutos o menos a fin de obtener buenas características de fluencia a temperaturas altas mientras que se suprime la reducción en el moldeo de la pulpa, y es preferiblemente 0,60 g/minuto o menos puesto que la moldeabilidad es particularmente excelente. Ya que el caucho a base de estireno-butadieno (B) tiene un peso molecular elevado de 200.000 o más en términos de promedio de peso molecular, MFR no se puede medir solo. Además, después de amasar el copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) con el caucho a base de estireno-butadieno (B), el MFR es preferiblemente igual o menor que antes de amasar, y preferiblemente en el mismo intervalo que el del copolímero aleatorio a base de propileno-etileno (A). El MFR se mide en las condiciones de una temperatura de ensayo de 230°C y una prueba de carga de 2,16 kg en conformidad con JIS K7210.

El Mw/Mn del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) de la presente invención está preferiblemente dentro de un intervalo de 3 a 8. Cuando Mw/Mn es de 2 o menos, es difícil obtener una tubería que tenga una pared interna lisa ya que Mw/Mn es demasiado pequeño. Por lo tanto, Mw/Mn es preferentemente de 3 o más de modo que una tubería moldeada por extrusión pueda establemente obtener una buena suavidad de la pared interna sin estar influida por la temperatura ambiental durante el moldeo, y el moldeo por extrusión se realice fácilmente. Con el fin de obtener unas características de fluencia buenas a altas temperaturas y suprimir la elución de sustancias orgánicas dentro del líquido, Mw/Mn es preferentemente 8 o menos. Además, con el fin de satisfacer actuaciones equilibradas tales como la suavidad de la pared interna de la tubería, la facilidad del moldeo por extrusión y la elución de sustancias orgánicas (la elución es efectivamente suprimida cuando Mw/Mn es menor), Mw/Mn es lo más preferible alrededor de 4 y es posible obtener casi las mismas propiedades físicas que las obtenidos cuando Mw/Mn es 4. En fabricaciones actuales, Mw/Mn se ajusta más preferible dentro de un intervalo de 3 a 5 con una ligera variación en el valor numérico del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A).

El copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) de la presente invención puede ser producido por cualquier método siempre y cuando las características físicas descritas anteriormente se cumplan, o puede ser producido mediante la mezcla de un componente de homopolímero de propileno o un componente de copolímero aleatorio de propileno-etileno y un componente de copolímero aleatorio de propileno y etileno, cada componente es producido por separado, utilizando diversos mezcladores. El copolímero aleatorio de propileno-etileno se puede producir por medio de la polimerización por un método de polimerización conocido utilizando un aparato de polimerización, tal como un método de polimerización de papilla, un método de polimerización en fase de vapor, un método de polimerización a granel, o una combinación de estos métodos de polimerización de cualquier manera racional para lotes, una manera semi-continua o de manera continua. El copolímero aleatorio de propileno-etileno puede ser producido por polimerización en múltiples etapas en las que uno o más aparatos de polimerización de condiciones de polimerización diferentes están conectados en serie.

Es necesario que el contenido del caucho a base de estireno-butadieno (B) utilizados en la composición a base de resinas de propileno de la presente invención sea de 10 a 40%. El contenido de estireno del caucho a base de estireno-butadieno (B) es preferentemente de 10% o más a fin de suprimir el deterioro de las características de fluencia a alta temperatura, resistencia al impacto y fragilidad a baja temperatura causado por un contenido demasiado grande o demasiado pequeño del contenido de estireno y de obtener buenas características de fluencia a altas temperaturas, una buena resistencia al impacto y una fragilidad suprimida a bajas temperaturas. El contenido de estireno es con preferencia del 40% o menos a fin de obtener una buena compatibilidad y obtener buenas características de fluencia a alta temperatura y buena resistencia al impacto y buena supresión de la fragilidad a baja temperatura. El contenido de estireno es lo más preferido de cerca del 30% a fin de obtener características de fluencia a altas temperaturas, fragilidad a bajas temperaturas y resistencia al impacto bien balanceadas. Dado que del promedio del peso molecular de 200.000 o más depende en gran medida la mejora de la característica de fluencia a altas temperaturas cuando se compara con el contenido de estireno del caucho a base de estireno-butadieno (B), el contenido de estireno puede estar dentro de una amplia gama y el contenido capaz de alcanzar casi las mismas propiedades físicas que los obtenidos cuando el contenido de estireno es 30% está más preferiblemente dentro de un intervalo de 20 a 35%.

Es necesario que el promedio de peso molecular del caucho a base de estireno-butadieno (B) de la presente invención sea de 200.000 o más. Cuando el copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) se mezcla con el caucho a base de estireno-butadieno que tiene un promedio de peso molecular de 200.000 o menos, la resistencia al impacto se mejora y la fragilidad a temperatura baja se suprime. Sin embargo, ya que la característica de fluencia a altas temperaturas se deteriora, el promedio de peso molecular es preferiblemente 200.000 o más a fin de obtener buenas características de fluencia a altas temperaturas y resistencia al impacto adecuadas para su uso como un artículo de tubería de alta temperatura con la fragilidad a baja temperatura suprimida. Cuando el promedio del peso molecular del caucho a base de estireno-butadieno (B) se ajusta a un peso molecular más alto, las características de fluencia a altas temperaturas se mejoran y por lo tanto no hay ninguna limitación particular en el límite superior del promedio del peso molecular. El promedio del peso molecular es sustancialmente alrededor de varios millones, y preferiblemente de entre 200.000 a 3.000.000, para que no se haga difícil producir el caucho a base de estireno-butadieno (B) como consecuencia del aumento del promedio del peso molecular. Se prefiere que el MFR no varíe antes y después de amasar el copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) con el caucho a base de estireno-butadieno (B) o disminuya en comparación con el MFR antes de amasar. A fin de evitar el aumento del MFR después de amasar, es necesario que el promedio del peso molecular sea de 200.000 o más a fin de aumentar el peso molecular del caucho a base de estireno-butadieno (B) lo cual haría imposible medir MFR ya que MFR puede disminuir si el caucho a base de estireno-butadieno (B) tiene un peso molecular demasiado alto para medir el MFR.

Cualquier método y cualquier catalizador pueden ser utilizados en el método de polimerización y como catalizador de la polimerización del caucho a base de estireno-butadieno (B) de la presente invención. En vista de la resistencia química y resistencia a la intemperie cuando el caucho a base de estireno-butadieno (B) se mezcla con el copolímero aleatorio de propileno-etileno (A), la tasa de hidrogenación es preferiblemente de cerca del 100%. En concreto, la tasa de hidrogenación es preferiblemente del 85% o más, preferiblemente de un 90% o más, y aún más preferiblemente del 95% o más, en vista de la resistencia a la intemperie, resistencia al calor y resistencia química.

Es necesario que la cantidad del caucho a base de estireno-butadieno (B) sea de 1 a 15 partes por masa basado en 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) por las razones siguientes. Para obtener buenas

características de fluencia a altas temperaturas, una pared interna lisa y resistencia al impacto y suprimir la fragilidad a bajas temperaturas, la cantidad es preferiblemente de 15 partes por masa o menos. La composición puede contener otro polímero si la cantidad es la misma o menos que la del caucho a base de estireno butadieno (B) basado en 100 partes por masa del copolímero de propileno-etileno aleatorio (A).

Es preferible mezclar un estabilizador de la luz como agente para la erosión con la composición de resinas a base de propileno de la presente invención, y pueden mezclarse una mezcla de estabilizadores. El estabilizador de la luz tiene el efecto de capturar radicales generados por la degradación de la composición de la resina, debido a los rayos ultravioleta y de supresión de la degradación. El estabilizador de la luz incluye por ejemplo un estabilizador de la luz basado en una amina impedida. El estabilizador de la luz basado en una amina impedida tiene de preferencia un promedio de peso molecular de 2.000 o más. El promedio del peso molecular es de preferencia 2.000 o más ya que la elución de un fluido que entra en contacto con un artículo de tuberías formado de una composición de resina a base de propileno es suprimida y la vaporización del estabilizador de luz a base de la amina impedida se previene. Aunque el peso molecular medio del estabilizador de la luz a base de una amina impedida se ajuste a un peso molecular más grande, como la elución del fluido está más reprimida, no hay limitación particular en cuanto al límite superior del promedio del peso molecular. El promedio del peso molecular está de preferencia dentro de un intervalo de cerca de 2.000 a 10.000 con el fin de hacer posible el evitar el deterioro de la compatibilidad y dispersabilidad gracias a un aumento del punto de fusión del estabilizador de la luz a base de una amina impedida causado por un aumento en el promedio del peso molecular, y para realizar una dispersión uniforme. El promedio del peso molecular está más preferentemente dentro de un rango de 2.000 a 5.000 con el fin de no hacer difícil el producir el estabilizador de la luz a base de la amina impedida. El promedio de peso molecular es convenientemente de 2.000 o más para suprimir la elución del fluido que contacta con el artículo de tubería formado de la composición de resinas a base de propileno. Ejemplos de un estabilizador de la luz a base de una amina impedida que tiene un promedio de peso molecular de 2.000 o más son preferentemente un policondensado de dibutilamina 1,3,5-triazina · N,N-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-1,6-hexametilendiamina · N-(2,2,-6,6 tetrametil-4-piperidil)butilamina, un condensado de poli [{6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino-1,3,5-triazin-1-4 diil}{(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino}hexametileno[(2,2, 6, 6-tetrametil)-4-piperidil)imino]] y un policondensado de N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina-2,4-bis[N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)amino]-6-cloro-1,3,5-triazina, y un policondensado de dimetil succinato-1-(2-hidroxietil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

En la composición a base de resinas de propileno usada para formar un artículo de tuberías de la presente invención, de 0,1 a 1,0 partes por masa de un estabilizador de la luz basado en una amina impedida que tiene un promedio de peso molecular de 2,000 o más se mezclan con 100 partes por masa un copolímero aleatorio de propileno-etileno (C) y después se forma el artículo de tuberías de la presente invención.

Un absorbente de radiación ultravioleta tiene el efecto de absorber los rayos ultravioleta a longitudes de onda de alrededor de 320 a 350 nm con las que una composición de resina sufre mayor degradación, y los convierte en una vibración inofensiva o en energía térmica suprimiendo así la degradación de la composición de resinas. Los ejemplos de absorbentes de radiación ultravioleta están preferiblemente basados en absorbentes de ultravioleta preferentemente a base de benzofenona, benzotriazol y benzoato.

La composición de resinas a base de propileno de la presente invención puede estar opcionalmente mezclada con un antioxidante. Ejemplos de antioxidantes incluyen, antioxidantes a base de fenol, fósforo y azufre. El antioxidante a base de fenol es preferido ya que ejerce su efecto en un intervalo de temperaturas grande y suprime la oxidación debida a la temperatura en el moldeado por inyección. El oxidante a base de fósforo es preferido, puesto que sirve como un auxiliar capaz de suprimir la conversión de un antioxidante a base de fenol en un radical. El antioxidante a base de azufre es preferido ya que ejerce un efecto de resistencia al calor a largo plazo y suprime la degradación oxidativa durante el uso de la tubería a través de la que el fluido fluye en un largo periodo a alrededor de 95°C. El antioxidante a base de fenol, el antioxidante a base de fósforo y el antioxidante a base de azufre pueden ser utilizados solos, pero puede ejercerse un efecto sinérgico si se usan en combinación. Así, se mejoran el efecto antioxidante y el efecto de resistencia al calor a largo plazo y también puede obtenerse un efecto suficiente con menos cantidad a fin de prevenir su elución.

El antioxidante basado en fenol se mezcla preferiblemente en la cantidad de 0,05 a 1,00 partes por masa en base a 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) y, por ejemplo, se prefiere el tetra-kis [metileno-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hidroxifenil)propionato]metano como un antioxidante a base de fenol. El antioxidante a base de fósforo se mezcla preferiblemente en la cantidad de 0,05 a 1,00 partes por masa en base a 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) y, por ejemplo, se prefiere el tris(2,4-di-t-butylfenil)fósforo como antioxidante a base de fósforo. El antioxidante a base de azufre es preferiblemente mezclado en la cantidad de 0,05 a 1,00 partes por masa basado en 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) y, por ejemplo, se prefiere el 3,3'-tiodipropionato de diestearilo como antioxidante a base de azufre.

La composición a base de resinas de propileno de la presente invención puede ser, opcionalmente, mezclada con un relleno inorgánico. El relleno inorgánico es preferiblemente talco y un artículo de tubería formado de una composición de resinas a base de propileno que contiene talco de la presente invención es preferido ya que la elongación en la dirección longitudinal causada por expansión del calor está suprimida y también los meandros de la tubería causados por la expansión térmica se pueden suprimir, incluso cuando se permite que fluya un fluido a alta temperatura

cuando el artículo de tubería es una tubería. El talco es preferible ya que no es fibroso como la fibra de vidrio y por ello no puede caer desde la tubería al líquido y la suavidad de la superficie interior no se deteriora. La cantidad de relleno inorgánico que se mezcla con resinas a base de propileno varía dependiendo de la especie, la combinación y el diámetro medio de partícula del relleno inorgánico, pero preferentemente es de 10 a 30 partes por masa. La cantidad es preferentemente de 10 partes por masa o más a la vista de la supresión de la expansión por el calor, y es preferiblemente 30 partes por masa o menos en cuanto a la prevención del deterioro de la resistencia química y la resistencia al impacto.

Es posible combinar opcionalmente retardantes de llama (retardantes de llama basados en halógenos, tales como el polietileno clorado, decabromodifeniléter, etc, retardantes de llama a base de fósforo tales como el fosfato de tricresilo, etc, retardantes de llama inorgánicos tales como el hidróxido de aluminio, etc), lubricantes (lubricantes a base de hidrocarburos tales como la parafina líquida, etc, lubricantes de ácidos grasos como el ácido esteárico, etc, lubricantes a base de alcoholes superiores tales como el alcohol estearílico, etc, lubricantes a base de amidas tales como la amida del ácido esteárico, etc, lubricantes a base de un jabón de metal tal como el estearato de calcio, etc), agentes antiestáticos (tensioactivos no iónicos tales como poliésteresteramida, etc, tensioactivos anfóteros tales como un copolímero de injerto de carbobetaina, etc), agentes nucleantes (agentes nucleantes a base de sales de metal de ácidos carboxílicos tales como el benzoato de sodio, etc.) agentes nucleantes a base de sorbitol tales como el sorbitol dibencilideno, etc., agentes nucleantes a base de éster de fosfatos tales como el bis (4-t-butilfenil) fosfato sódico, etc.), agentes antibacterianos (agentes inorgánicos antibacterianos tales como la zeolita, etc, agentes antibacterianos orgánicos tales como el 2-(4-tiazolil) benzoimidazol, etc), colorantes (colorantes inorgánicos tales como el óxido de titanio, etc., colorantes orgánicos tales como el negro de carbón, etc.) y desactivadores de metales pesados (desactivadores de metales pesados a base de hidrazina tales como la N-salicilil-N'-aldehidohidrazina, N-salicilil-N'-acetilhidrazina, etc., desactivadores de metales pesados a base de oxamida tales como la N,N'-difeniloxamida, etc. La cantidad de los mismos varía según el tipo de aditivo, y es preferiblemente la cantidad que permite suficiente efecto de los aditivos, sin causar deterioro de las propiedades físicas de la composición. No hay limitación particular en el método de amasado por fusión después del mezclado descrito anteriormente. Es posible obtener una composición a base de resinas de propileno que contenga componentes dispersos en ella de manera uniforme utilizando una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, una amasadora o similares.

No hay ninguna limitación particular en cuanto al artículo de tubería usando la composición de resinas a base de propileno de la presente invención. Ejemplos de los artículos de tubería incluyen tuberías y tuberías multicapas obtenidas por moldeo de extrusión, y articulaciones, bridas y cubiertas de los actuadores obtenidos por moldeo por inyección.

El artículo de tubería producido mediante el uso de la composición de resinas basadas en propileno de la presente invención tiene las características siguientes excelentes.

(1) Es posible obtener un artículo de tubería que tiene características de fluencia a alta temperatura excelentes y que puede usarse durante un periodo de tiempo largo mientras que permite el flujo de un líquido a la alta temperatura de 95°C.

(2) No se produce deterioro o rotura incluso si un líquido se congela a una temperatura baja.

(3) Es posible utilizarlo con un amplio rango de temperaturas desde una temperatura alta a una baja.

(4) El artículo de tubería tiene alta resistencia a la intemperie durante el uso al aire libre ya que se le mezcla un estabilizador de luz basado en una amina impedida que tiene un promedio de peso molecular de 2,000 o más, y que también contiene una pequeña cantidad de un componente de peso molecular menor. Por lo tanto, se suprime la elución de componentes orgánicos o componentes metálicos en el fluido y el artículo de tubería puede usarse en los campos de alimentación, atención médica y fabricación de semiconductores donde se prefiere una elución baja.

(5) Es posible mejorar la disminución del MFR después de amasar y mejorar la suavidad de la superficie interna mezclando un caucho basado en estireno-butadieno que tiene un promedio de peso molecular de 200.000 o mayor.

Mejor forma de llevar a cabo la invención

La presente invención se describirá con más detalle a continuación a modo de ejemplos, pero la presente invención no se limita a sólo los ejemplos.

Con respecto a un artículo de tubería fabricado con una resina a base de polipropileno de la presente invención, se formó una tubería y se evaluó la actuación de la misma por los siguientes métodos de ensayo.

(1) Prueba de tensión

En conformidad con JIS K7113, un espécimen de prueba de tensión fue cortado desde la tubería de una resina basada en polipropileno y una prueba de resistencia se llevó a cabo bajo una atmósfera a $23 \pm 1^\circ\text{C}$, y, a continuación, se midieron la resistencia a la tensión y la tracción del módulo de elasticidad.

ES 2 351 077 T3

(2) Prueba Izod de resistencia al impacto

De conformidad con JIS K7110, un espécimen de ensayo de impacto Izod con muescas fue cortado de una tubería de una resina basada en polipropileno, y, a continuación, se midió la resistencia al impacto Izod con muescas bajo una atmósfera a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ y $0 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente.

(3) Prueba de fluencia a alta temperatura

De conformidad con DIN8078, a una tubería (1.000 m) fabricada con una resina a base de propileno, se aplicaron una temperatura de $95 \pm 1^\circ\text{C}$ y una presión interna de 1,4 MPa (espesor de la tubería: 5,6 mm, diámetro exterior: 32 mm, se calculó una presión interna de la tubería correspondiente a una tensión de prueba de 3,5 MPa por la ecuación de Naday de la Fórmula 1) y se midió el tiempo requerido para causar la ruptura.

$$\text{Presión interna de la tubería} = (2 \times \text{espesor de la pared de la tubería} \times \text{prueba de estrés}) / (\text{diámetro externo de la tubería} - \text{espesor de la pared de la tubería}) \quad \dots \text{Fórmula 1}$$

(4) Prueba de elución

Una tapa fabricada de propileno es soldada a ambos extremos de un tubo (1.000 mm) fabricado de una resina a base de propileno, seguido de un tratamiento de limpieza de desengrasado. Se carga con agua ultrapura y el espacio se llena con nitrógeno gas. Después del sellado con una hoja de película transparente (Saran), el tubo se coloca en un baño de agua de temperatura constante a 80°C . Después de 24 horas, se saca la tubería. Después de pasar a través de los pasos anteriores, se midió el carbono orgánico total (TOC) con un aparato de medición automática de TOC. La cantidad de TOC de elución varía notablemente en función de la elución de sustancias orgánicas causada por el deterioro de los polímeros, o la elución de un aditivo orgánico mezclado. Los valores más pequeños de este valor numérico muestran características excelentes de elución baja.

(5) Prueba de resistencia a la intemperie

Usando la muestra de la prueba de tensión anterior, se llevó a cabo una prueba de deterioro forzado por medio de una prueba de exposición al aire libre (Weather-o-meter) de una fuente de luz de arco de xenón para 600 horas (tiempo de irradiación, energía de irradiación: 135.000 kJ/m^2 , correspondiente a la exposición al aire libre por 6 meses). Se midió la elongación de tensión y se calculó un cambio de elongación de tensión del (500%) en la hora 0 (exposición) como una tasa de retención. Los valores más altos de esta tasa de retención muestran una resistencia a la intemperie excelente.

(6) Prueba de suavidad de la superficie interna

Se puso un pequeño trozo de una tubería de una resina de polipropileno con una longitud de 500 mm bajo una atmósfera a 20°C . Se midió dentro la rugosidad de la superficie bidimensional del interior de la tubería con un analizador de rugosidad equipado con una sonda de diamante (diámetro de la punta: 2 mm) y, a continuación, se calculó la rugosidad interior de la superficie Rz en términos de un promedio de diez puntos.

En primer lugar, se formó una tubería de una composición de resina a base de propileno, que tenía una formulación diferente y, a continuación, se evaluaron las propiedades mecánicas de la tubería.

Ejemplo 1

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, $M_w/M_n = 4$, temperatura de cristalización: 101°C), 7,5 partes por masa de un caucho de estireno-butadieno hidrogenado (Taftex N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio del peso molecular: 230.000), 0,2 partes por masa de un policondensado de dibutilamina 1,3,5-triazina-N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil-1,6-hexametilenodiamina) · N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)butilamina (CHIMASSOR B2020 fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd., promedio de peso molecular: alrededor de 3.000) como un estabilizador de la luz basado en una amina impedida, 0,1 partes por masa de tetrakis[metileno-3-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] metano (IRGANOX fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.) como un antioxidante basado en fenol, 0,2 partes por masa de tris (2,4-di-t-butilfenil)fosfato (IRGAFOS168 fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.) como un antioxidante basado en fósforo y 0,2 partes por masa del éster dialílico de 3,3'-tiodi-propionato (IRGANOX PS-802 fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.) como un antioxidante basado en azufre, y, a continuación, la mezcla fue amasada por una extrusora de tornillos gemelos y formada como pelets para producir una composición de resina a base de propileno que tenía un MFR de 0,43 g/10 minutos después del amasado. La composición de resina resultante se formó como una tubería fabricada de una resina a base de propileno (con un grosor de 5,6 mm y un diámetro exterior de 32 mm) a una temperatura de cilindro de 220°C usando una extrusora de tornillo único, y a continuación se llevaron a cabo una prueba de tensión, una prueba de impacto de Izod, una prueba de fluencia a alta temperatura, una prueba de elución, una prueba de resistencia a la intemperie, y una prueba de suavidad de la superficie interna. Los resultados se muestran en la tabla 1.

ES 2 351 077 T3

Ejemplo 2

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 101°C), 6,7 partes por masa de un caucho a base de estireno-butadieno hidrogenado (Taftek N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio de peso molecular: 230.000), 27,4 partes por masa de talco (MICRO ACE P-4 fabricado por Nippon Talc Co., Ltd., promedio de diámetro de la partícula: 4,6 μm) y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. La composición de resina a base de propileno con un MFR de 0,42 g/10 minutos se formó en una tubería después de amasar y, a continuación, se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 101°C), 8,2 partes por masa de un caucho basado en estireno-butadieno hidrogenado (Taftek N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio del peso molecular: 230.000), 9,4 partes por masa de talco (MICRO ACE P-4 fabricado por Nippon Talc Co., Ltd., promedio de diámetro de la partícula: 4,6 μm) y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición de resina a base de propileno que tenía un MFR de 0,42 g/10 minutos después de amasar se formó en una tubería y, a continuación, se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 4

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 101°C), 8,4 partes por masa de un caucho basado en estireno-butadieno hidrogenado (Taftek N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio del peso molecular: 230.000), 10,5 partes por masa de un homopolímero de propileno (contenido de etileno: 0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 118°C) y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición de resina a base de propileno, con un MFR de 0,42 g/10 minutos se formó después de amasar en una tubería y, a continuación, se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron 100 partes por masa de un homopolímero de propileno (contenido de etileno: 0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 118°C), 7,5 partes por masa de un caucho basado en estireno-butadieno hidrogenado (Taftek N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio del peso molecular: 230.000), y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición de resina a base de propileno, con un MFR de 0,42 g/10 minutos se formó después de amasar en una tubería y, a continuación se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 2

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 101°C) y los mismos antioxidantes que en el ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición de resina a base de propileno, con un MFR de 0,54 g/10 minutos se formó después de amasar como una tubería y, a continuación se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 101°C), 20,5 partes por masa de un caucho basado en estireno-butadieno hidrogenado (Taftek N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio del peso molecular: 230.000), y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición de resina de propileno, con un MFR de 0,29 g/10 minutos se formó después de amasar como una tubería y, a continuación se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 101°C), 7,5 partes por masa de un caucho basado en estireno-butadieno hidrogenado (Taftek H1062 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 18%, promedio del peso molecular: 100.000), y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición de resina de propileno, con un MFR de 0,56 g/10 minutos se

ES 2 351 077 T3

formó después de amasar como una tubería y, a continuación se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 6,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 84°C), 7,5 partes por masa de un caucho basado en estireno-butadieno hidrogenado (Taftek N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio del peso molecular: 230,000), y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición a base de resina de propileno, con un MFR de 0,42 g/10 minutos se formó después de amasar como una tubería y, a continuación se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 6

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 9, temperatura de cristalización: 84°C), 7,5 partes por masa de un caucho basado en estireno-butadieno hidrogenado (Taftek N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio del peso molecular: 230,000), y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición de resina de propileno, con un MFR de 0,4 g/10 minutos se formó después de amasar como una tubería y, a continuación se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 7

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 2, temperatura de cristalización: 84°C), 7,5 partes por masa de un caucho basado en estireno-butadieno hidrogenado (Taftek N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio del peso molecular: 230,000), y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición a base de resina de propileno, con un MFR de 0,42 g/10 minutos se formó después de amasar como una tubería y, a continuación se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 8

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 1,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 13, temperatura de cristalización: 84°C), y los mismos estabilizadores de luz y antioxidantes del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición de resina de propileno, con un MFR de 0,42 g/10 minutos se formó después de amasar como una tubería y, a continuación se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 9

Se mezclaron 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (contenido de etileno: 3,0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4, temperatura de cristalización: 101°C), 7,5 partes por masa de un caucho basado en estireno-butadieno hidrogenado (Taftek N504 fabricado por Asahi Chemical Industries Co., Ltd., contenido de estireno: 30%, promedio del peso molecular: 230,000), 0,2 partes por masa de tetrakis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)1,2,3,4-butanotetracarboxilato (Adekastab LA-52, fabricado por ADEKA CORPORATION, promedio del peso molecular: 847) como un estabilizador de la luz basado en el impedimento y el mismo antioxidante del ejemplo 1 y la mezcla se amasó y se formó en forma de pelets. Una composición de resina de propileno, con un MFR de 0,42 g/10 minutos se formó después de amasar como una tubería y, a continuación se realizaron varias pruebas de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Formulación (partes en masa)	Copolímero aleatorio de etileno-propileno (Etileno: 3%, MFR: 0.5, Mw/Mn = 4)	100	100	100	100
	Homopolímero de propileno (Etileno: 0%, MFR: 0.5, Mw/Mn = 4)	--	--	--	10.5
	caucho basado en estireno-butadieno (promedio de peso molecular: 230.000)	7.5	6.7	8.2	8.4
	caucho basado en estireno-butadieno (promedio de peso molecular: 100.000)	--	--	--	--
	Estabilizador de luz basado en amina impedida (promedio de peso molecular: 847)	--	--	--	--
	Estabilizador de luz basado en amina impedida (promedio de peso molecular: 3.000)	0.2	0.2	0.2	0.2
	Antioxidante basado en fenol	0.1	0.1	0.1	0.1
	Antioxidante basado en fósforo	0.2	0.2	0.2	0.2
	Antioxidante basado en azufre	0.2	0.2	0.2	0.2
	Talco	--	27.4	9.4	--
	Fuerza de tensión	25 800	28 1600	26 1200	26 1100
Tracción de módulo de elasticidad					
Fuerza de impacto de Izod 23±1º C (0±1º C)		15 13 (6)	14 (6)	15 (6)	
Características de fluencia a altas temperaturas					
Cantidad de elución TOC	hr	3300	2000	2000	
Resistencia a la intemperie,	mg / m² x día	5000	5000	5000	
Elongación de tensión	%	--	--	--	
Rugosidad de la superficie interna					
MFR después del amasado	µm	2	3	3	
	g / 10 min	0.43	0.42	0.42	

Tabla 2

Formulación (partes en masa)		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
		100	--	--	--	--
	Homopolímero de propileno (Etileno: 0%, MFR: 0,5, Mw/Mn = 4)	--	--	--	--	--
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 1%, MFR: 0,5, Mw /Mn = 13)	--	--	--	--	--
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 3%, MFR: 0,5, Mw /Mn = 2)	--	--	--	--	--
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 3%, MFR: 0,5, Mw /Mn = 4)	--	100	100	100	--
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 3%, MFR: 0,5, Mw /Mn = 9)	--	--	--	--	--
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 6%, MFR: 0,5, Mw /Mn = 4)	--	--	--	--	100
	caucho a base de estireno-butadieno (promedio de peso molecular: 230.000)	7,5	--	20,5	--	7,5
	caucho a base de estireno-butadieno (promedio de peso molecular: 100.000)	--	--	--	7,5	--
	Estabilizador de luz a base de una amina impedida (promedio de peso molecular: 847)	--	--	--	--	--
	Estabilizador de luz a base de una amina impedida (promedio de peso molecular: 3.000)	0,2	--	0,2	0,2	0,2
	Antioxidante a base de fenol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Antioxidante a base de fósforo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Antioxidante a base de azufre	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Talco	--	--	--	--	--
	Fuerza de tensión	30	29	19	25	23
	Tracción de módulo de elasticidad	1200	950	550	800	600
	Fuerza de impacto de Izod 23±1 °C (0±1 °C)	13 (5)	10 (3)	25 (20)	15 (4)	17 (8)
	Características de fluencia a altas temperaturas	1500	1300	1000	700	800
	Cantidad de elución TOC	5000	6500	5000	5000	5000
	Resistencia a la intemperie, Elongación de tensión	>500	300	>500	>500	>500
	Rugosidad de la superficie interna	µm	µm	µm	µm	µm
	MFR después del amasado	g / 10 min	g / 10 min	g / 10 min	g / 10 min	g / 10 min
		5	5	1	2	2
		0,44	0,54	0,29	0,56	0,42

Tabla 2 (continuación)

Formulación (partes por masa)		Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9
	Homopolímero de propileno (Etileno: 0%, MFR: 0.5, Mw /Mn = 4)	--	--	--	--
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 1%, MFR: 0.5, Mw /Mn = 13)	--	--	100	--
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 3%, MFR: 0.5, Mw /Mn = 2)	--	100	--	--
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 3%, MFR: 0.5, Mw /Mn = 4)	--	--	--	100
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 3%, MFR: 0.5, Mw /Mn = 9)	100	--	--	--
	Copolímero aleatorio de propileno-etileno (Etileno: 6%, MFR: 0.5, Mw /Mn = 4)	--	--	--	--
	caucho a base de estireno-butadieno (promedio de peso molecular: 230.000)	7,5	7,5	--	7,5
	caucho a base de estireno-butadieno (promedio de peso molecular: 100.000)	--	--	--	--
	Estabilizador de luz a base de amina impedida (promedio de peso molecular: 847)	--	--	--	0,2
	Estabilizador de luz a base de amina impedida (promedio de peso molecular: 3.000)	0,2	0,2	0,2	--
	Antioxidante a base de fenol	0,1	0,1	0,1	0,1
	Antioxidante a base de fósforo	0,2	0,2	0,2	0,2
	Antioxidante a base de azufre	0,2	0,2	0,2	0,2
	Talco	--	--	--	--
	Fuerza de tensión	24 mPa	25 900	24 700	25 800
	Tracción de módulo de elasticidad	12 (4)	13 (5)	8 (2)	15 (6)
	Fuerza de impacto de Izod 23±1° C (0±1° C)	1500	1000	1000	2000
	Características de fluencia a altas temperaturas	7000	10000	8000	28000
	Cantidad de elución TOC	>500	>500	>500	>500
	Resistencia a la intemperie, Elongación de tensión				
	Rugosidad de la superficie interna	2	30 o más	4	2
	MFR después del amasado	0,42	0,42	0,55	0,42

Como es evidente en la tabla 1, dado que se usa un homopolímero de propileno con un contenido de etileno de 0% en el ejemplo comparativo 1, en comparación con el ejemplo 1, la tubería del ejemplo comparativo 1 mostró aproximadamente la 1/2 de las características de fluencia a alta temperatura de la tubería de ejemplo 1. También, puesto que se usa un copolímero aleatorio de propileno-etileno con un contenido de etileno de 6% en el ejemplo comparativo 5, en comparación con el ejemplo 1, el contenido de etileno es demasiado grande, y por lo tanto se disminuye la resistencia de tensión y la tracción de módulo de elasticidad y la tubería del ejemplo comparativo 5 mostró aproximadamente 1/4 de las características de fluencia a alta temperatura de la tubería del ejemplo 1. En consecuencia, el copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) muestra buena resistencia de tensión y buenas características de fluencia a alta temperatura ya que el contenido de etileno está dentro del intervalo de 2 a 5%.

Puesto que el caucho a base de estireno-butadieno (B) no está mezclado en el ejemplo comparativo 2 cuando se compara con el ejemplo 1, las características de fluencia a alta temperatura disminuyen a menos de la 1/2 de las del ejemplo 1, la fuerza de impacto disminuye a 2/3 de la del ejemplo 1, y la rugosidad de la superficie interior fue 2,5 veces la del ejemplo 1. Además, dado que el estabilizador de la luz no está mezclado, la resistencia a la intemperie disminuyó a menos de 3/5 de la del ejemplo 1. Dado que la cantidad del caucho a base de estireno-butadieno (B) es demasiado grande (20,5 partes por masa) en el ejemplo comparativo 3, cuando se compara con el ejemplo 1, la resistencia de tensión y tracción del módulo de elasticidad disminuyeron y las características de fluencia a alta temperatura disminuyeron a menos de 1/3 de las de ejemplo 1. Cuando la cantidad del caucho a base de estireno-butadieno (B) es grande, se obtienen el efecto de la disminución de MFR después de amasar y el efecto de mejorar la suavidad de la superficie interior. Dado que el valor numérico del ejemplo 1 está suficientemente dentro del intervalo permitido, es necesario que la cantidad del caucho a base de estireno-butadieno (B) sea de 1 a 15 partes por masa basado en 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) en aplicaciones como artículos de tubería a altas temperaturas.

Dado que el promedio de peso molecular del caucho a base de estireno-butadieno del ejemplo 1 es 230.000, mientras que el del caucho a base de estireno-butadieno del ejemplo comparativo 4 es un valor pequeño de 100.000, las características de fluencia a alta temperatura disminuyen considerablemente a 1/5 de las de ejemplo 1. En consecuencia, cuando el promedio del peso molecular del caucho a base de estireno-butadieno (B) sea de 200.000 o más, el efecto es de mejorar notablemente las características de fluencia a alta temperatura de los artículos de tubería formados de la composición de resina a base de propileno.

Dado que el copolímero aleatorio de propileno-etileno del ejemplo comparativo 6 tiene un valor de Mw/Mn amplio de 9 y contiene una gran cantidad de componentes de bajo peso molecular cuando se compara con el ejemplo 1, la cantidad de elución de TOC es 1,4 veces la del ejemplo 1.

Dado que el copolímero aleatorio de propileno-etileno del ejemplo comparativo 7 tiene un valor de Mw/Mn reducido de 2 cuando se compara con el ejemplo 1, es difícil formar una tubería que tenga una superficie interior lisa por moldeo de extrusión, y por lo tanto la rugosidad de la superficie interior es de 30 o más. La cuantía de elución de TOC debe disminuir originalmente, ya que la cantidad del componente de bajo peso molecular es pequeña. Sin embargo, el área de superficie aumenta puesto que la superficie interna no es lisa, y por lo tanto el área de superficie es realmente 2,0 veces la del ejemplo 1.

Además, puesto que el copolímero aleatorio de propileno-etileno con un contenido de etileno del 1% del ejemplo comparativo 8 tiene un valor de Mw/Mn amplio de 13 y contiene una gran cantidad de componentes de peso molecular bajo cuando se compara con el ejemplo 1, la cantidad de elución de TOC es 1,6 veces la del ejemplo 1. Cuando se compara con los ejemplos comparativos 2 y 6 en los que no se mezcla un caucho a base de estireno-butadieno, el deterioro de las características de fluencia a alta temperatura y resistencia al impacto Izod está causado por el componente de peso molecular bajo.

Puesto que el promedio de peso molecular de un estabilizador de la luz basado en una amina impedida es inferior a 2.000 en el ejemplo comparativo 9 cuando se compara con el ejemplo 1, el estabilizador de la luz basado en una amina impedida se convirtió en un componente de bajo peso molecular y la cantidad de elución de TOC fue grande. Las características de resistencia a la intemperie pueden mejorarse sin aumentar la cantidad de elución de TOC mezclando un estabilizador de la luz basado en una amina impedida (c) con un promedio de peso molecular de 2.000 o más en la cantidad de de 0,1 a 1,9 partes por peso basado en 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A).

En el ejemplo 2, el talco se mezcla como un relleno inorgánico y por lo tanto se obtienen casi las mismas características que las del ejemplo 1. Cuando se mezcla el talco, puede suprimirse la elongación en dirección longitudinal causada por la expansión por el calor de un artículo de tubería, y también puede suprimirse el deambular de la tubería causado por la expansión por el calor permitiendo que un fluido de alta temperatura fluya cuando el artículo de tubería es un tubo de flujo. Cuando se comparan los ejemplos 2 y 3, puesto que la cantidad de talco disminuye en el ejemplo 3, no puede suprimirse suficientemente la expansión por el calor y se deteriora la rigidez, y así la resistencia de tensión y la tracción del módulo de elasticidad disminuyen ligeramente cuando se comparan con el ejemplo 2. Para ejercer suficientemente el efecto de mezclar el talco, es preferible mezclar el talco en la cantidad de 10 partes por masa o más basado en 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A). Cuando el talco se agrega aún más en el ejemplo 2, la rigidez aumenta y el valor de impacto Izod disminuye, y por lo tanto es preferible mezclar el talco en la cantidad de 30 partes por masa o menos basado en 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-

ES 2 351 077 T3

etileno (A). En consecuencia, cuando se mezcla el talco, la cantidad es preferentemente de 10 a 30 partes por masa basada en 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A).

En el ejemplo 4, se mezcla un homopolímero de propileno como otro componente de polímero del ejemplo 1. Cuando se comparan el ejemplo 4 con el ejemplo 1, se reconoce una mejora en la tracción del módulo de elasticidad. Cuando esté destinado a mejorar aún más las propiedades físicas de la tubería del ejemplo 1, otro polímero puede también ser mezclado si la cantidad es igual o inferior a la del caucho a base de estireno-butadieno (B) basado en 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno (A). Como se describió anteriormente, un artículo de tubería fabricado de una resina a base de propileno, que contiene un copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) y un caucho a base de estireno-butadieno (B) como componentes esenciales de la presente invención tiene características excelentes de fluencia a altas temperaturas y por lo tanto, puede soportar operaciones que permiten el flujo de fluidos a una temperatura alta de 95°C. La fragilidad a bajas temperaturas es suprimida debido a la buena resistencia al impacto Izod a bajas temperaturas, y así las tuberías no se deterioran o fracturan incluso si el fluido se congela. Por lo tanto puede utilizarse el artículo de tubería a temperaturas bajas de hasta - 20°C. Por lo tanto, puede utilizarse el artículo de tubería de la resina a base de propileno de la presente invención. Dado que se disminuye la cantidad de elución de TOC y la resistencia a la intemperie se mejora mediante la mezcla de un estabilizador de luz basado en una amina impedida que tiene un promedio de peso molecular de 2.000 o más, el artículo de tubería es adecuado para su uso en una línea de tubería para el suministro de agua pura o una solución química en los campos de alimentación, atención médica y fabricación de semiconductores, donde es necesario evitar la elución al fluido desde el artículo de tubería.

A pesar de que en el ejemplo presente se use el artículo de tubería fabricado de la resina a base de propileno obtenido por moldeo por extrusión, se obtiene un efecto similar en otros artículos de tubería tales como tubos multicapa obtenidos por moldeo por inyección.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo de tubería formado usando una composición de resina a base de polipropileno, que comprende 100 partes por masa de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (A) que tiene un contenido de etileno del 2 al 5%, una temperatura de cristalización de 86 a 105°C, un índice de flujo de fusión de 0,01 a 2,00 g/10 minutos y una distribución de peso molecular de 3 a 8, y de 1 a 15 partes por masa de un caucho a base de estireno-butadieno (B) que tiene un contenido de estireno del 10 al 40% y un promedio de peso molecular de 200.000 o más como componentes esenciales, y un índice de flujo de fusión después de amasar que es de 0,01 a 2,00 g/10 minutos, **caracterizado** porque la composición de resina a base de polipropileno comprende además un estabilizador de la luz basado en una amina impedida (C) que tiene un promedio de peso molecular de 2.000 o más en la cantidad de 0,1 a 1,0 partes por masa basado en 100 partes por masa del copolímero aleatorio de propileno-etileno.

2. El artículo de tubería formado mediante el uso de una composición de resina a base de polipropileno según la reivindicación 1, en el que el caucho a base de estireno-butadieno es un caucho de copolímero de bloque de estireno-butadieno hidrogenado.