

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 784**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/14** (2006.01)

**C08K 5/3435** (2006.01)

**F16L 11/04** (2006.01)

**B29C 47/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2010** **E 13156761 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016** **EP 2599825**

54 Título: **Métodos y composiciones para producir tubería que tiene resistencia oxidativa mejorada**

30 Prioridad:

**29.05.2009 US 182530 P**

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

**04.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ERICSSON, JAN y**  
**JOHN, JACOB**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 607 784 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

Métodos y composiciones para producir tubería que tiene resistencia oxidativa mejorada

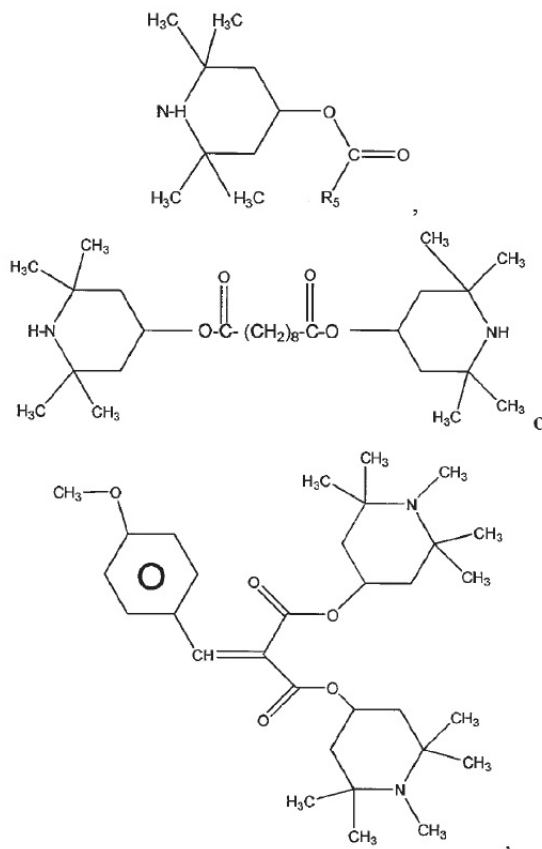
## Fundamento

5 Las tuberías de plástico extrudido se usan para el transporte de fluidos en una variedad de aplicaciones. Específicamente, dichas tuberías se usan para transportar agua potable caliente y/o fría, calentamiento de suelo radiante o agua residual, además de usarse para la supresión del fuego, tuberías de proceso en industrias tales como la industria alimentaria, y para conducir fluidos distintos de agua tales como gases y lechadas, entre otros usos. Las tuberías de plástico están hechas habitualmente de polímeros termoplásticos, por ejemplo poliolefinas tales como polietileno (PE) (por ejemplo, PE resistente a la temperatura, o PE-RT), polipropileno (PP), polibutilenos (PB); cualquier copolímero de los mismos; copolímeros de poliolefina tales como poli(etileno-co-anhídrido maleico); poli(cloruro de vinilo) (PVC); y PVC clorado, es decir, CPVC; entre otros polímeros.

15 En algunos casos, los polímeros termoplásticos están reticulados. Como un ejemplo, el polietileno reticulado (PEX) se usa normalmente para producir tuberías de plástico de capa sencilla o múltiple. Hay varios métodos de producción de PEX que utilizan un número de diferentes mecanismos de reticulado y tecnologías de procesado. Por ejemplo, tres variedades comunes de PEX son PEX-a, PEX-b y PEX-c. El PEX-a se produce mediante el método de Engel, que es un proceso de reticulado conducido por peróxido en donde el reticulado se da bajo calor y presión elevados. En el proceso de PEX-b, un silano o bien se injerta a, o se mezcla con, una resina de PE. La tubería se extrude y, posterior a la extrusión, la tubería se expone a calor y humedad para formar enlaces covalentes de oxígeno-silicio, o puentes siloxano. En el proceso de PEX-c, la tubería de polietileno se irradia con radiación de haz de electrones (EB). La radiación EB crea radicales libres, que facilita el reticulado entre las cadenas de polímero de polietileno. Hay una necesidad de nuevos métodos de fabricación y/o nuevas combinaciones químicas para mejorar el procesado y/o las propiedades finales de la tubería de polímero.

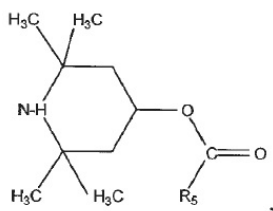
## Compendio

25 El ejemplo 1 es una tubería polimérica flexible con un diámetro externo de al menos 7,94 mm (5/16 de pulgada), con un espesor de pared de entre 1,75 mm y 2,05 mm y una resistencia a la explosión de al menos 2068,43 kPa (300 psi). La tubería incluye al menos 95% en peso de la tubería polimérica de polímero estructural de polietileno, entre 0,1% y 0,50% en peso de la tubería polimérica de un agente de reticulado, entre 0,05% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un antioxidante, y entre 0,01% y 1%, en particular entre 0,01 y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida seleccionado del grupo que consiste en



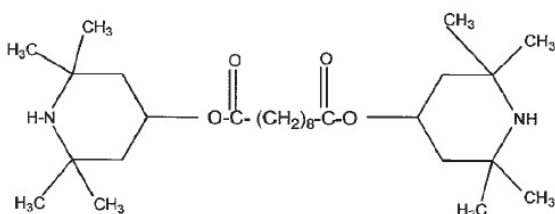
Donde R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>.

En el Ejemplo 2, la tubería polimérica flexible del Ejemplo 1 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye

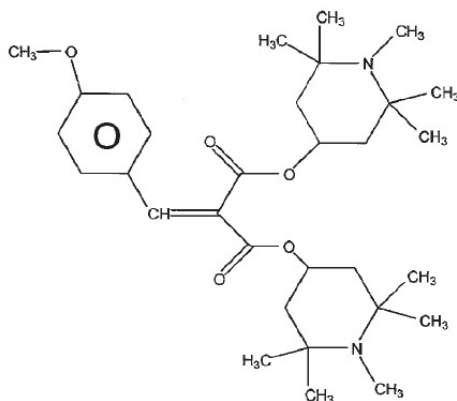


Donde R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>.

5 En el Ejemplo 3, la tubería polimérica flexible del Ejemplo 1 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



En el Ejemplo 4, la tubería polimérica flexible del Ejemplo 1 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



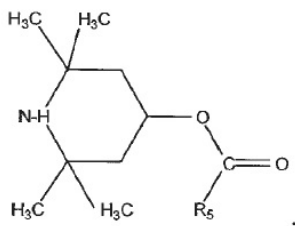
10 El Ejemplo 5 es una tubería polimérica flexible con un diámetro externo de al menos 7,94 mm (5/16 de pulgada), con un espesor de pared de entre 1,75 mm y 2,05 mm y una resistencia a la explosión de al menos 2068,43 kPa (300 psi). La tubería incluye al menos 95% en peso de tubería polimérica de polímero estructural de polietileno, entre 0,1% y 0,50% en peso de la tubería polimérica de un agente de reticulado, entre 0,05% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un antioxidante y entre 0,01% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina y ésteres C<sub>12</sub>-C<sub>21</sub> saturados o insaturados en al menos una de las posiciones 3, 4 o 5 de la estructura de piperidina.

En el Ejemplo 6, la tubería polimérica flexible del Ejemplo 5 en que el agente de reticulado incluye peróxido de di-terc-butilo.

20 En el Ejemplo 7, la tubería polimérica flexible del Ejemplo 6 en que el antioxidante incluye 3-(3-5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

En el Ejemplo 8, la tubería polimérica flexible del Ejemplo 6 o Ejemplo 7 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

25 En el Ejemplo 9, la tubería polimérica flexible de cualquiera de los Ejemplos 6-8 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



Donde  $R_5$  es un grupo alquilo o alilo  $C_2-C_{24}$ .

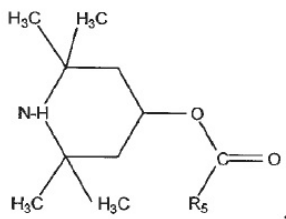
El Ejemplo 10 es un método para producir una tubería polimérica flexible. El método incluye proporcionar una mezcla de al menos 95% en peso de la mezcla de polímero estructural de polietileno, entre 0,1% y 0,5% en peso de la mezcla de un agente de reticulado, entre 0,05% y 0,6% en peso de la mezcla de un antioxidante, y entre 0,01% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina. La mezcla se extruye a través de una boquilla para producir una estructura con forma de tubería y el polímero estructural se reticula.

En el Ejemplo 11, el método del Ejemplo 10 en que el agente de reticulado incluye peróxido de di-terc-butilo.

En el Ejemplo 12, el método del Ejemplo 10 o del Ejemplo 11 en que el antioxidante es 3-(3-5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

En el Ejemplo 13, el método de cualquiera de los Ejemplos 10-12 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

En el Ejemplo 14, el método de cualquiera de los Ejemplos 10-13 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



Donde  $R_5$  es un grupo alquilo o alilo  $C_2-C_{24}$ .

En el Ejemplo 15, el método de cualquiera de los Ejemplos 10-14 en que el polímero estructural de polietileno está reticulado al menos en partes mientras la mezcla está siendo extruida.

El Ejemplo 16 es una tubería polimérica flexible con un diámetro externo de al menos 7,94 mm (5/16 de pulgada), con un espesor de pared de entre 1,75 mm y 2,05 mm y una resistencia a la explosión de al menos 2068,43 kPa (300 psi). La tubería incluye al menos 95% en peso de la tubería polimérica de un polietileno reticulado, entre 0,1% y 0,5% en peso de la tubería polimérica de un agente de reticulado, entre 0,05% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un antioxidante, y entre 0,01% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de luz de amina impedida tiene dos grupos funcionales de piperidina cada uno con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina, en donde los grupos funcionales de piperidina están unidos el uno al otro por medio de un grupo en puente, teniendo el grupo en puente uno o más dobles enlaces.

En el Ejemplo 17, la tubería polimérica flexible del Ejemplo 16 en que el agente de reticulado incluye peróxido de di-terc-butilo.

En el Ejemplo 18, la tubería polimérica flexible del Ejemplo 16 o del Ejemplo 17 en que el antioxidante incluye 3-(3-5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

En el Ejemplo 19, la tubería polimérica flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-18 en que el grupo en puente incluye uno o más grupos funcionales éster.

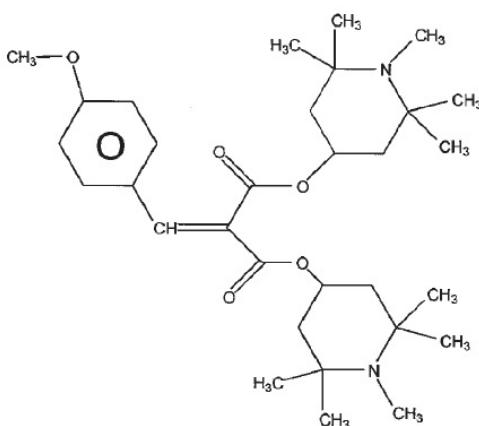
En el Ejemplo 20, la tubería polimérica flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-19 en que el grupo en puente incluye dos o más grupos funcionales éster.

En el Ejemplo 21, la tubería polimérica flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-20 en que el grupo en puente incluye un grupo metileno.

5 En el Ejemplo 22, la tubería polimérica flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-21 en que el grupo en puente incluye un grupo metileno entre dos grupos funcionales éster, en donde ambos de los grupos éster están unidos directamente a un grupo de piperidina en las posiciones 3, 4 o 5.

En el Ejemplo 23, la tubería polimérica flexible de cualquiera de los Ejemplos 16-22 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

10 En el Ejemplo 24, la tubería polimérica flexible de cualquier de los Ejemplos 16-23 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



15 El Ejemplo 25 es un método de producción de una tubería polimérica flexible. El método incluye proporcionar una mezcla de al menos 95% en peso de la mezcla de polímero estructural de polietileno, entre 0,1% y 0,5% en peso de la mezcla de un agente de reticulado, entre 0,05% y 0,6% en peso de la mezcla de un antioxidante, y entre 0,01% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de luz de amina impedida tiene dos grupos funcionales de piperidina cada uno con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina, en donde los grupos funcionales de piperidina se unen los unos con los otros por medio de un grupo en puente, teniendo el grupo en puente uno o más dobles enlaces. La mezcla se extrude a través de una boquilla para producir una estructura con forma de tubería y el polímero estructural de polietileno se reticula.

20

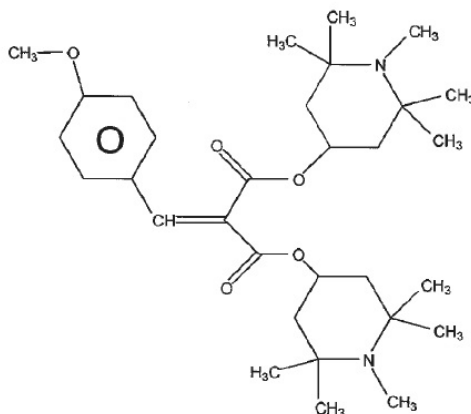
En el Ejemplo 26, el método del Ejemplo 25 en que el agente de reticulado incluye peróxido de di-terc-butilo.

En el Ejemplo 27, el método del Ejemplo 25 o del Ejemplo 26 en que el antioxidante es 3-(3-5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

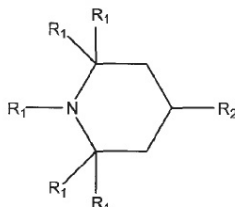
25 En el Ejemplo 28, el método de cualquiera de los Ejemplos 24-27 en que el polímero estructural de polietileno se reticula al menos en parte mientras la mezcla está siendo extruida.

En el Ejemplo 29, el método de cualquiera de los Ejemplos 24-28 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

30 En el Ejemplo 30, el método de cualquiera de los Ejemplos 24-29 en que el estabilizador de luz de amina impedida incluye



5 El Ejemplo 31 es un método de producción de una tubería polimérica flexible. El método incluye proporcionar una mezcla de al menos 95% en peso de la mezcla de polímero estructural de polietileno, entre 0,1% y 0,5% en peso de la mezcla de un agente de reticulado, entre 0,05% y 0,6% en peso de la mezcla de un antioxidante, y entre 0,01% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida. El estabilizador de luz de amina impedida tiene la siguiente estructura:



10 En donde al menos uno de los grupos  $R_1$  en cada una de las posiciones 2 y 6 son un resto alifático  $C_1$ - $C_{30}$  saturado o insaturado y en donde  $R_2$  es un resto alifático  $C_2$ - $C_{30}$  saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico tal como un hidrocarburo (que consiste solo en carbono e hidrógeno), un éster, un éter u otro grupo funcional adecuado.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una serie de curvas a partir del ensayo de TIO de diversas mezclas de polímero.

15 Mientras la invención es susceptible a varias modificaciones y formas alternativas, las realizaciones específicas se han mostrado por medio de ejemplo en los dibujos y se describen en detalle a continuación. La intención, sin embargo, no es limitar la invención a las realizaciones particulares descritas. Por el contrario, la invención pretende cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que caigan dentro del alcance de la invención como se define por las reivindicaciones añadidas.

### Descripción detallada

20 Las tuberías poliméricas de esta invención pueden usarse para una variedad de aplicaciones, por ejemplo transporte de agua potable caliente y/o fría, calentamiento de suelo radiante o agua residual, además de usarse en rociadores para el fuego, tuberías de proceso en industrias tales como la industria alimentaria, y para conducir fluidos distintos del agua tal como gases y lechadas, entre otros usos. En algunas realizaciones, estas tuberías poliméricas incluyen una tubería base con una o más capas dispuestas en la tubería base. Ejemplos de varias capas que pueden estar dispuestas en una tubería base polimérica se incluyen en la Solicitud de EE.UU. núm. 61/102.636, titulada "Methods and Compositions for Coating Pipe", presentada el 3 de octubre de 2008, que se incorpora por referencia en su totalidad. En otras realizaciones, la tubería polimérica incluye la tubería base sin capas dispuestas en la tubería base.

30 La tubería base puede producirse usando un proceso de extrusión en que una mezcla de polímero se extrude a través de una boquilla para producir la forma de la tubería base. La mezcla de polímero incluye uno o más polímeros estructurales mezclados junto con varios aditivos. Los varios aditivos ayudan con el procesado de la mezcla de polímero y/o mejoran las propiedades de la tubería. En algunas realizaciones de la invención, los aditivos incluyen tanto un antioxidante (AO) como un estabilizador de luz de amina impedida (ELAI). Opcionalmente, la mezcla de polímero también incluye uno o más agentes de reticulado y/o promotores de reticulado. El polímero estructural y los aditivos pueden componerse previamente juntos de manera que la mezcla de polímero se suministra como una materia prima. De forma alternativa, dos o más de los componentes de la mezcla de polímero pueden suministrarse

de forma separada y los múltiples componentes se mezclan por fusión juntos inmediatamente antes de, o en, el proceso de extrusión.

5 Aunque la memoria describe el polímero estructural principalmente como polietileno (PE), los expertos en la técnica entienden que varios polímeros estructurales distintos pueden usarse en lugar de polietileno. Por ejemplo, el polímero estructural puede ser una poliolefina tal como PE (por ejemplo, PE resistente a la temperatura, o PE-RT), polipropileno (PP), polibutilenos (PB); cualquier copolímero de los mismos; copolímeros de poliolefina tal como poli(etileno-co-anhídrido maleico); poli(cloruro de vinilo) (PVC), y PVC clorado, es decir CPVC; entre otros polímeros. Variedades específicas de PE que pueden usarse en la presente invención incluyen PE de alta densidad (HDPE), PE de baja densidad (LDPE), PE de densidad media (MDPE), o polietileno de peso molecular ultra-alto o combinaciones de los mismos. La mezcla de polímero puede tener al menos 90% en peso de polímero estructural, al menos 95% en peso de polímero estructural, al menos 97% en peso de polímero estructural, o al menos 99% en peso de polímero estructural.

15 Ejemplos de grados específicos de PE que pueden usarse como el polímero estructural en la presente invención son Lupolen 5261Z Q456 (MFR 2,0 g/10 min; densidad 0,954 g/cm<sup>3</sup>); Lupolen 5461B Q471 (10,0 g/10 min; 0,953 g/cm<sup>3</sup>); Lupolen 4261A Q416 (8,5 g/10 min; 0,946 g/cm<sup>3</sup>); XF 1522 (MFR 5,76 g/10 min; 0,953 g/cm<sup>3</sup>); BorPEX HE 1878 (3,0 g/10 min; 0,955 g/cm<sup>3</sup>); BorPEX HE 1878E (10,0 g/10 min; 0,951 g/cm<sup>3</sup>); BorPEX HE 2550 (6,0 g/10 min; 0,956 g/cm<sup>3</sup>); BorPEX HE 2591 (10,0 g/10 min; 0,944 g/cm<sup>3</sup>). (Los polímeros Lupolen están disponibles a partir de LyondellBasell, el polímero XF 1522 está disponible a partir de Ineos, y los polímeros BorPEX están disponibles a partir de Borealis. Todas las medidas de velocidad de flujo de fusión se toman a 190°C y 21,6 kg).

20 Además, el polímero estructural puede estar reticulado o puede no estar reticulado en la tubería acabada. Los polímeros estructurales reticulados incluyen PE o cualquiera de las demás poliolefinas mencionadas anteriormente. Los sistemas de polímero reticulado pueden reticularse por medio de una variedad de procesos de reticulado, que incluyen los procesos PEX-a, PEX-b y PEX-c descritos anteriormente, reticulado por UV, o por medio de cualquier otro proceso de reticulado. La cantidad total de agente de reticulado (por ejemplo, cualquier uno o más de los agentes de reticulado descritos en esta memoria) puede ser de 0,28-0,39% en peso, de 0,1-0,5% en peso o de 0,2 a 0,45% en peso, o aproximadamente 0,35% en peso, o aproximadamente 0,28% en peso en base al peso total de la mezcla de polímero.

30 En algunas realizaciones, la mezcla de polímero puede incluir agente(s) de reticulado o promotor(es) de reticulado que facilitan el reticulado del polímero estructural. Por ejemplo, varios agentes de reticulado facilitan el reticulado del polímero estructural a presión y temperatura elevadas inherentes en el proceso de extrusión. Dichos agentes de reticulado pueden usarse para facilitar el método de producción de tubería PEX-a u otros procesos químicos similares. Agentes de reticulado ejemplares que facilitan este tipo de reticulado incluyen iniciadores por radicales libres activados térmicamente tales como peróxidos orgánicos de Arkema (por ejemplo, dialquilperóxidos: dicumilperóxido, di(t-butil)-peróxido, di(t-amil)-peróxido, 2,5-di(t-butil)peroxi-2,5-dimetil-3-hexino, α,α-bis(t-butilperoxi)-diisopropilbenceno (que puede contener múltiples isómeros), t-butilcumilperóxido, 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano; diacilperóxidos: benzoilperóxido, decanoilperóxido, laurilperóxido, peróxido de ácido succínico; diperoxicetales: 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(t-butilperoxi)-ciclohexano, 1,1-di(t-amilperoxi)-ciclohexano, n-butil-4,4-di(t-butilperoxi)valerato, 3,3-di(t-amilperoxi)butanoato de etilo, 3,3-di(t-butilperoxi)butirato de etilo, mezcla de 40% de 1,1-di(t-butilperoxi)-ciclohexano y 25% de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo; hidroperóxidos: hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo; peróxidos de cetona: peróxido de metiletilcetona, peróxido de 2,4-pentanodiona, mezcla de peróxido de metiletilcetona e hidroperóxido de cumeno; peroxidicarbonatos: di(t-propil)peroxidicarbonato, di(sec-butil)peroxidicarbonato, di(2-etilhexil)peroxidicarbonato.

45 Además, varios agentes de reticulado facilitan el reticulado del polímero estructural cuando se expone al calor y la humedad. Dichos agentes de reticulado pueden usarse para facilitar el método de producción de tubería PEX-b u otros procesos químicos similares. Por ejemplo, un silano se mezcla con un polímero estructural tal como resina HDPE y, cuando se expone al calor y humedad, el silano se acopla con el HDPE y forma también enlaces covalentes de oxígeno-silicio ("puentes" siloxano) entre los grupos silano. Este tipo de enlace puede facilitarse también por el PE que tiene grupos silano (por ejemplo, un grupo vinilsilano) pre-injertado a la cadena polimérica antes de la extrusión del polímero.

50 Otros agentes pueden añadirse para acelerar, o promover, un proceso de reticulado, por ejemplo cualquiera de los procesos de reticulado descritos anteriormente. Los ejemplos de promotores/agentes de reticulado podrían ser cualquier compuesto químico que contenga una insaturación en la molécula. Ejemplos representativos vienen de la familia de acrilato de monómeros y oligómeros, derivados de estireno, aliléteres, viniléteres, poliésteres insaturados u otros compuestos adecuados. Ejemplos específicos incluyen compuestos funcionalizados (preferiblemente moléculas de Boltorn acriladas o aliladas suministradas por Perstorp, Suecia) y/o trialilcianurato (TAC). Además, cualquier combinación de estos promotores/agentes puede usarse en la mezcla de polímero para mejorar la eficiencia de reticulado.

60 Las mezclas de polímero incluyen también una combinación de uno o más antioxidantes (AOs) junto con uno o más estabilizadores de luz de amina impedida (ELAI). Los AOs pueden usarse para conservar la mezcla de polímero durante el proceso de producción, por ejemplo cuando la mezcla polimérica se expone al calor y presión elevados

del proceso de extrusión. Específicamente, algunos polímeros estructurales tales como PE tenderán a perder sus propiedades mecánicas a través de la degradación oxidativa cuando se exponen al calor y la presión, formando en algunos casos cadenas más cortas, disminuyendo de forma efectiva el peso molecular promedio del polímero estructural y cambiando las características del polímero estructural.

- 5 Los AOs pueden facilitar además el mantenimiento de las propiedades de la tubería en el tiempo, especialmente cuando la tubería se expone a cloro u otros agentes oxidantes. En un ejemplo, un fluido que está presente en la tubería puede contener agentes oxidantes tales como cloro, que en el tiempo puede tender a oxidar y romper un polímero estructural tal como PE. Dicha oxidación puede provocar degradación en las propiedades del polímero estructural y la tubería acabada. En algunos ejemplos, los AOs tienden a conservar las propiedades del polímero estructural en presencia de un medio oxidativo. La cantidad total de AO (por ejemplo, cualquier uno o más de los AO descritos en esta memoria) puede ser de 0,38-0,57% en peso, de 0,05-0,6% en peso o de 0,2 a 0,6% en peso, o aproximadamente 0,5% en peso en base al peso total de la mezcla de polímero.

AOs adecuados incluyen antioxidantes fenólicos. Ejemplos de dichos AOs incluyen 3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propanoato de octadecilo (Irganox 1076); monofenoles alquilados tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-di-metilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol; 2,6-diciclopentil-4-metilfenol; 2-( $\alpha$ -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-dioctadecil-4-metilfenol; 2,4,6-triciclohexilfenol; 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol; nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol; alquiltiometilfenoles tales como 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol; 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol; 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol; 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol; hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas tales como 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol; 2,5-di-terc-butilhidroquinona; 2,5-di-terc-amilhidroquinona; 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol; 2,6-di-terc-butilhidroquinona; 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilestearato; bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)adipato; tocoferoles tales como  $\alpha$ -tocoferol;  $\beta$ -tocoferol;  $\gamma$ -tocoferol; delta-tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E); tiodicheniéteres hidroxilados tales como 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol); 2,2'-tiobis(4-octilfenol); 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol); 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol); 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro; alquilidenobisfenoles tales como 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-metilfenol); 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-etilfenol); 2,2'-metilenobis[4-metil-6-( $\alpha$ -metilciclohexil)-fenol]; 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2'-metilenobis(6-nonil-4-metilfenol); 2,2'-metilenobis(4,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-etilidenobis(4,6-di-terc-butilfenol); 2,2'-etilidenobis(6-terc-butil-4-isobutilfenol); 2,2'-metilenobis[6-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol]; 2,2'-metilenobis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)-4-nonilfenol]; 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4'-metilenobis(6-terc-butil-2-metilfenol); 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol; 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano; etilenglicol-bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno; bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil]tereftalato; 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano; 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano; 1,1,5,5-tetra(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano; compuestos de O-, N- y S-bencilo tales como 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibenciléter; octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato; tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilmercaptoacetato; tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina; bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-ditiotereftalato; bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro; isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato; malonatos hidroxibencilados tales como dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)malonato; di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato; di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato; bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato; compuestos de hidroxibencilo aromático tales como 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno; 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno; 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol; compuestos de triazina tales como 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina; 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina; 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-t-triazina; 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato; 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato; 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato; bencilfosfonatos tales como dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato; dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato; dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato; dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato; la sal de calcio del monoetiléster de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico; acilaminofenoles tales como 4-hidroxilauranilida; 4-hidroxiestearanilida; N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo; ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; ésteres de ácido  $\beta$ -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis-(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano, 3,9-bis[2-{3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecano; ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-

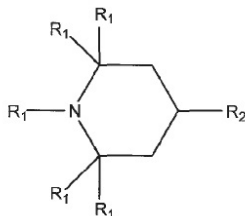


- hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; o ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano, o mezclas de los mismos.
- Los ELAI son compuestos en que un grupo amina está estéricamente impedido por los grupos funcionales adyacentes. En algunas realizaciones, las propiedades físicas de polímeros estructurales tales como PE tenderán a degradarse en el tiempo cuando se expongan a longitudes de onda de luz ultravioleta (UV). El uso de ELAI en la mezcla de polímero interfiere con esta degradación y facilita el mantenimiento de las propiedades poliméricas estructurales en el tiempo. La cantidad total de ELAI (por ejemplo, cualquier uno o más de los ELAI descritos en esta memoria) puede ser de 0,05-0,15% en peso, de 0,05-0,2% en peso, de 0,01-0,6% en peso o de 0,05 a 0,3% en peso, aproximadamente 0,1% en peso, o aproximadamente 0,15% en peso en base al peso total de la mezcla de polímero.

- Ejemplos de ELAI que pueden incluirse en la mezcla de polímero incluyen N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)hexano-1,6-diamina (Chimassorb 944 de CIBA); 1,5,8,12-tetrakis[4,6-bis(N-butyl-N-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-1,5,8,12-tetraazadodecano (Chimassorb 119 de CIBA); ácido decanodioico, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)éster (Tinuvin 770 de CIBA o Hostavin N17 de CLARIANT); ácido decanodioico, bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(metil)-4-piperidil)éster (Tinuvin 765 de CIBA); ácido decanodioico, bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidil)éster (Tinuvin 123 de CIBA); ácido butanodioico, dimetiléster, polímero con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina-etanol (Tinuvin 622 de CIBA) o polímero de succinato de dimetilo y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina-etanol (Lowilite 62 de GREAT LAKES POLYMER ADDITIVES); 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona (Hostavin N20 de CLARIANT); mezcla de 2,2,4,4-tetrametil-20-(β-miristil y lauril-oxicarbonil)-etil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosanona-21 (Hostavin N24 de CLARIANT); polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-dispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina (Hostavin N30 de CLARIANT); una mezcla de Hostavin N24 y N30 (Hostavin N321 de CLARIANT); polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona y epiclorhidrina mezclado con barredores de ácido (Hostavin N391 de CLARIANT); bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-2-(4-metoxi-benciliden)malonato (Hostavin PR-31 de CLARIANT); 1,3-bencenodicarboxamida, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo) (Nylostab S-EED de CLARIANT); 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímeros con 2,4-dicloro-6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi)fenol (Cyasorb THT 4611 de CYTEC); 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímeros con productos de reacción de morfolina-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi)fenol metilado (Cyasorb THT 6435 de CYTEC); 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímeros con 2,4-dicloro-6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina (Cyasorb UV-3346 de CYTEC); 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímeros con productos de reacción de morfolina-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, metilado (Cyasorb UV-3529 de CYTEC); estearato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo (mezcla de ácido graso) (Cyasorb UV-3853 de CYTEC); Cyasorb UV3853 disperso en polipropileno o LDPE (Cyasorb UV3853PP4 (40% de ELAI, 60% de PP), Cyasorb UV3853PP5 (50% de ELAI, 50% de PP) y Cyasorb UV3853S (50% de ELAI, 50% de LDPE)); poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil]][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] (Lowilite 94 de CHEMTURA); ácido butanodioico, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo); ácido decanodioico, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo); el condensado de 1-(2-hidroxietyl)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico; condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrotoltriacetato; tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato; bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butyl-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butylbencil)-malonato; condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametileno-diamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano; el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona; una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina además de 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (núm. Reg. CAS [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina además de N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (núm. Reg. CAS [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida; N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida; N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina; un diéster de ácido 4-metoximetilenomalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina; poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano; un producto de reacción de copolímero de anhídrido de ácido maleico-α-olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina. Además, cualquier combinación de los ELAI anteriores pueden usarse en la mezcla de polímero.

En algunas realizaciones, la mezcla de polímero que comprende un ELAI incluye piperidina. En algunas de dichas realizaciones, los ELAI tienen la siguiente estructura química general:

Fórmula 1:



5 En donde cada  $R_1$  puede ser hidrógeno o un resto alifático  $C_1$ - $C_{30}$  saturado o insaturado; y

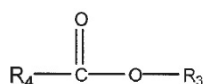
En donde  $R_2$  puede ser un resto alifático  $C_2$ - $C_{30}$ , saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico, tal como un hidrocarburo (que consiste solo en carbono e hidrógeno), un éster, un éter u otro grupo funcional adecuado.

10 En algunas realizaciones, al menos uno de los grupos  $R_1$  en cada una de las posiciones 2 y 6 es un resto alifático  $C_1$ - $C_{30}$ , saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico, mientras en otras realizaciones ambos de los grupos  $R_1$  en cada una de las posiciones 2 y 6 es un resto alifático  $C_1$ - $C_{30}$ , saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico. En un ejemplo, uno o ambos de los grupos  $R_1$  en las posiciones 2 y 6 en el anillo de piperidina son grupos alquilo (por ejemplo, un grupo metilo o etilo), y el  $R_1$  en la posición 1 en el anillo de piperidina es un grupo hidrógeno, metilo o etilo.

15 En algunas realizaciones,  $R_2$  es un grupo funcional alifático lineal o ramificado de cadena larga ( $C_6$  o mayor,  $C_8$  o mayor,  $C_{12}$  o mayor, o  $C_{16}$  o mayor), al menos una parte del cual es compatible con un polímero estructural no polar tal como PE (véase, por ejemplo, la Fórmula 3 posterior). En otras realizaciones,  $R_2$  puede incluir una estructura alicíclica tal como un segundo anillo de piperidina. Donde  $R_2$  incluye un anillo de piperidina, una parte de  $R_2$  puede actuar como un puente entre dos anillos de piperidina (véase, por ejemplo, las Fórmulas 4 y 5 posteriores). En algunas de dichas realizaciones, el puente entre los dos anillos de piperidina puede ser un resto alifático saturado o un resto alifático insaturado (por ejemplo, puede contener un doble enlace C-C tal como metileno, por ejemplo como se muestra en la Fórmula 5 posterior). Además,  $R_2$  puede estar incluido también en otras posiciones en el anillo de piperidina, por ejemplo, en cualquier una, cualquier dos o las tres de, las posiciones 3, 4 y 5 en el anillo de piperidina.

En algunas realizaciones,  $R_2$  puede ser un éster y puede tener la fórmula general:

25 Fórmula 2:



En donde  $R_3$  puede ser o bien el anillo de piperidina (donde el resto éster está unido directamente al anillo de piperidina) o un grupo funcional adicional (por ejemplo, un grupo funcional alifático  $C_1$ - $C_{30}$  saturado o insaturado) que funciona como un grupo en puente entre el resto éster y el anillo de piperidina; y

30 En donde  $R_4$  puede ser un resto que contiene carbono saturado o insaturado, por ejemplo un grupo de función alifática (por ejemplo, un grupo alifático lineal, ramificado o cíclico). En algunas realizaciones,  $R_4$  junto con el átomo de carbono del resto éster puede formar un éster  $C_2$ - $C_{30}$  saturado o insaturado.

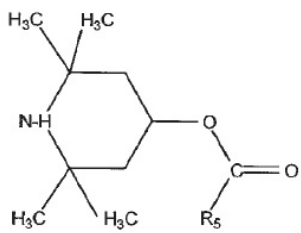
En otras realizaciones, las posiciones de los grupos  $R_3$  y  $R_4$  pueden intercambiarse, con  $R_4$  estando o bien directa o indirectamente unido al anillo de piperidina y  $R_3$  es un grupo funcional  $C_1$ - $C_{30}$  saturado o insaturado.

35 En algunas realizaciones, uno de  $R_3$  o  $R_4$  forma un puente entre el grupo éster y un segundo grupo éster, y el segundo grupo éster puede unirse a un segundo resto de piperidina (véanse, por ejemplo, las Fórmulas 4 y 5 posteriores). En algunas de dichas realizaciones, este grupo en puente puede estar insaturado (por ejemplo, contener un doble enlace C-C tal como un resto metileno), mientras en otras realizaciones el grupo en puente puede estar saturado.

40 Se proporcionan a continuación en las Fórmulas 3-5 varios ejemplos de ELAI de la presente invención:

Cyasorb UV-3853, o estearato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo (mezcla de ácidos grasos, que tiene la estructura química:

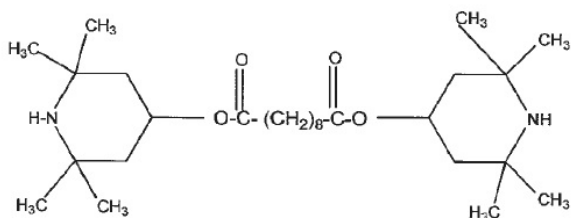
Fórmula 3:



- 5 En donde R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>. En algunas realizaciones, el ELAI contiene una mezcla de diferentes formas de Cyasorb, por ejemplo R<sub>5</sub> es una mezcla de diferentes restos de ácido graso posibles ya que la parte éster en el Cyasorb es una mezcla de dos o más de ésteres esteárico, palmítico, heptadecanoico, mirístico, oleico y otros ésteres.

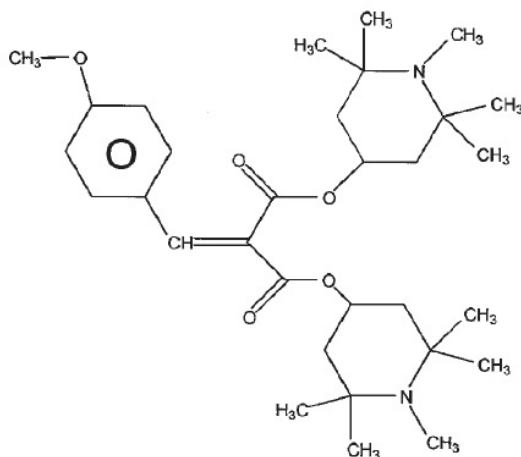
Tinuvin 770, o ácido decanodioico, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo), tiene la siguiente estructura:

Fórmula 4:



- 10 Además, Hostavin PR-31, o bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-2-(4-metoxi-bencilideno)malonato, tiene la siguiente estructura:

Fórmula 5:



- 15 Un método para probar la estabilidad de una tubería en presencia de un agente oxidante es el ensayo de Tiempo de Inducción Oxidativo (TIO). En este ensayo, una muestra del material de tubería se coloca en un DSC y se deja a una temperatura constante de 200°C en una atmósfera rica en oxígeno. La cantidad de tiempo para la inducción de la degradación del polímero se mide. Se observa un tiempo mayor antes de un cambio en el flujo de calor e indica que la muestra sería relativamente más estable en presencia de un agente oxidante. El método de ensayo para el ensayo de TIO es la norma ASTM-D3895-80, que se incorpora en esta memoria por referencia en su totalidad.
- 20 Otro ensayo que se realiza en muestras de tubería para evaluar la resistencia oxidativa se denomina el ensayo de la Resistencia Oxidativa (RO). Este ensayo se describe en la norma ASTM F 2023-04 (abril de 2004), que se incorpora en esta memoria por referencia en su totalidad. Este ensayo pone agua clorada en una tubería bajo un número de diferentes combinaciones de presión y temperatura elevadas hasta que la tubería falla. El tiempo hasta el fallo de la tubería en las diferentes combinaciones de temperatura y presión se usa para estimar la vida de la tubería. Se ha

encontrado que el ensayo de TIO correlaciona con los resultados del ensayo de RO. Por ejemplo, las tuberías de polímero que alcanzan tiempos mayores en el ensayo de TIO también tienden a tener un mayor tiempo hasta el fallo en el ensayo de RO.

5 En algunas realizaciones de la invención, la combinación de un AO y un ELAI proporciona un nivel aumentado de resistencia oxidativa respecto a usar o bien AO o ELAI solo. Específicamente, en algunas realizaciones la combinación incluye uno o más de los AOs fenólicos descritos anteriormente junto con uno o más de los ELAI descritos anteriormente (por ejemplo, la piperidina, ELAI que contiene éster, el ELAI que contiene piperidina con grupos funcionales alifáticos de cadena larga (por ejemplo, lineal o ramificada) que son compatibles con polímeros estructurales tales como PE, o los ELAI con grupos en puente insaturados entre los grupos de piperidina). Una  
10 mezcla de polímero de ejemplo comprende 0,28-0,39% en peso de agente de reticulado, 0,38-0,57% en peso de AO, 0,05-0,2% en peso de ELAI, y el polímero estructural que está en equilibrio tal como PE junto con otros aditivos opcionales. Otra mezcla de polímero de ejemplo incluye 0,1-0,5% en peso de agente de reticulado, 0,05-0,6% en peso de AO, 0,01-0,6% en peso de ELAI, y el polímero estructural que está en equilibrio tal como PE junto con otros aditivos opcionales. Aún otra mezcla de polímero de ejemplo incluye 0,2-0,45% en peso de agente de reticulado,  
15 0,2-0,6% en peso de AO, 0,05-0,3% en peso de ELAI, y el polímero estructural que está en equilibrio tal como PE junto con otros aditivos opcionales. En aún otra mezcla de polímero de ejemplo incluye aproximadamente 0,35% en peso o aproximadamente 0,28% en peso de agente de reticulado, aproximadamente 0,5% en peso de AO, aproximadamente 0,1% en peso o aproximadamente 0,15% en peso de ELAI, y el polímero estructural que está en equilibrio tal como PE junto con otros aditivos opcionales.

20 Ciertas combinaciones de AO/ELAI de la invención pueden proporcionar una resistencia oxidativa como se mide en el ensayo de RO de más de 50 años, más de 75 años, más de 100 años, más de 150 años o más de 200 años. Ciertas combinaciones de AO/ELAI pueden proporcionar también más de 60 minutos, más de 75 minutos, más de 90 minutos, más de 100 minutos o más de 125 minutos en el ensayo de TIO. Además, otros ensayo descrito en la norma ASTM 876-08b, que se incorpora en esta memoria por referencia en su totalidad, es el ensayo de  
25 Funcionalidad del Estabilizador. Este ensayo se usa para demostrar la capacidad de un material de tubería para aguantar condiciones de temperatura elevada a largo plazo.

Se proporcionan a continuación ejemplos de varias mezclas de polímero y los resultados de RO o TIO de estas varias mezclas de polímero. Las curvas de DSC para el ensayo de TIO en los Ejemplos 1-5 se proporcionan en la Figura 1. El porcentaje en peso a lo largo de esta solicitud está basado en el porcentaje en peso respecto a la  
30 mezcla de polímero total a menos que se indique otra cosa.

#### Ejemplo 1

Los siguientes componentes se mezclaron juntos para formar una mezcla de polímero: 0,39% en peso de agente de reticulado de peróxido de t-butilo y el resto polímero de polietileno Lupolen 5261Z Q456. La mezcla de polímero se  
35 pasó a través de un extrusor RAM para conformar el material en la forma de una tubería. Una pequeña muestra (aproximadamente 5 gramos) de la tubería se sometió al ensayo de TIO descrito anteriormente. El comienzo de la degradación oxidativa se dio en menos de 1 minuto.

#### Ejemplo 2

Una mezcla de polímero se formó de la misma manera que se describe con respecto al Ejemplo 1, con Tinuvin 770 añadido a la mezcla de polímero en una cantidad de 0,2% en peso (el % en peso del Lupolen 5261Z Q456 se redujo  
40 una cantidad correspondiente para tener en cuenta el Tinuvin 770). El ensayo de TIO realizado en esta muestra mostró que la degradación oxidativa se dio en aproximadamente 17-18 minutos.

#### Ejemplo 3

Una mezcla de polímero se formó de la misma manera que se describe con respecto al Ejemplo 1, con PP18S (que es idéntico a Irganox 1076) añadido a la mezcla de polímero en una cantidad de 0,57% en peso (el % en peso del  
45 Lupolen 5261Z Q456 se redujo una cantidad correspondiente para tener en cuenta el PP18S). El ensayo de TIO realizado en esta muestra mostró que la degradación oxidativa se dio en aproximadamente 33 minutos.

#### Ejemplo 4

Una mezcla de polímero se formó de la misma manera que se describe con respecto al Ejemplo 1, con PP18S añadido a la mezcla de polímero en una cantidad de 0,57% en peso y Tinuvin 770 añadido a la mezcla de polímero  
50 en una cantidad de 0,2% en peso (el % en peso del Lupolen 5261Z Q456 se redujo una cantidad correspondiente para tener en cuenta el Tinuvin 770 y PP18S). El ensayo de TIO realizado en esta muestra mostró que la degradación oxidativa se dio en aproximadamente 107 minutos.

#### Ejemplo 5

Una mezcla de polímero se formó de la misma manera que se describe con respecto al Ejemplo 1, con PP18S  
55 añadido a la mezcla de polímero en una cantidad de 0,57% en peso y Cyasorb 3853 añadido a la mezcla de

polímero en una cantidad de 0,2% en peso (el % en peso del Lupolen 5261Z Q456 se redujo una cantidad correspondiente para tener en cuenta el Cyasorb 3853 y PP18S). El ensayo de TIO realizado en esta muestra mostró que la degradación oxidativa se dio en aproximadamente 80 minutos.

#### Ejemplo 6

- 5 Una tubería de polímero se produjo según el método descrito en el Ejemplo 3. La tubería se sometió al ensayo de RO. Los resultados del ensayo de RO indican que la tubería tendría una vida estimada de 10-40 años en presencia de un agente oxidativo tal como cloro.

#### Ejemplo 7

- 10 Se produjo una tubería de polímero según el método descrito en el Ejemplo 4. La tubería se sometió al ensayo de RO. Los resultados del ensayo de RO indican que la tubería tendría una vida estimada de más de 200 años en presencia de un agente oxidativo tal como cloro.

#### Ejemplo 8

- 15 Una tubería de polímero se produjo según el método descrito en el Ejemplo 1 excepto que se añadió Hostavin PR 31 al 0,05% en peso, se añadió PP18S al 0,50% en peso, se añadió el agente de reticulado peróxido de t-butilo al 0,35% en peso, con el resto siendo Lupolen 5261Z Q456. Una muestra de esta tubería se ensayó según el ensayo de funcionalidad del estabilizador y la muestra alcanzó 4300 horas (3000 horas se considera un resultado de ensayo que pasa).

#### Ejemplo 9

- 20 Una tubería de polímero se produjo según el método descrito en el Ejemplo 8 excepto que se añadió Hostavin PR 31 al 0,1% en peso. Una muestra de esta tubería se ensayó según el ensayo de funcionalidad de estabilizador y la muestra alcanzó más de 4300 horas (3000 horas se considera un resultado de ensayo que pasa).

- 25 Los ejemplos 1-9 muestran que usando las combinaciones AO/ELAI de la presente invención en mezclas de polímero para la producción de tubería proporciona resistencia oxidativa relativamente alta, y en algunos ejemplos proporciona mayor resistencia oxidativa que los resultados que a partir de mezclas de polímeros solo con AO y solo con ELAI podrían indicar (es decir, la combinación de ciertos tipos de ELAI y ciertos tipos de AOs parecen proporcionar resultados mayores que la suma de los resultados a partir del ELAI solo y el AO solo).

- 30 Varios ELAI adicionales se procesaron también en un sistema de extrusión RAM, proporcionando una indicación de la capacidad de procesado para ciertos ELAI. Los ELAI se introdujeron en las mezclas de polímero como se describe en el Ejemplo 4 (los diversos ELAI se añadieron en lugar de Tinuvin 770). Los siguientes ELAI no parecieron ser altamente miscibles con el polímero estructural de PE, y la mezcla de polímero extruido no fue homogénea, con dominios sustanciales de ELAI visibles en la tubería: Tinuvin 622, Tinuvin 123, Tinuvin 111, Cyasorb 3346, Cyasorb 3529, THT 6460, THT 7001, Univil 4050, Univil 5062, Lowilite 94, Chimassorb 994 LD, Chimassorb 2020, Hostavin N20, Hostavin N30 y Hostavin N321. La tubería hecha de cada una de estas mezclas de polímero falló el ensayo de resistencia a la explosión según la memoria estándar para la tubería PEX (véase la norma ASTM F876-08b (enero de 2009), que se incorpora en esta memoria por referencia en su totalidad). Varias de estas formulaciones ELAI (que incluyen las formulaciones Cyasorb 3853 y Tinuvin 622) se hicieron marchar también a través de un sistema de extrusión de doble husillo. Bajo el mecanismo de mezcla más riguroso de un extrusor de doble husillo, las mezclas de polímero que incorporaron estos ELAI fueron más homogéneas y la tubería resultante pasó el ensayo de resistencia a la explosión.

- 40 El Tinuvin 770, Cyasorb 3853 y el Hostavin PR 31 se procesaron también como se describe anteriormente en el Ejemplo 4. La tubería producida a partir de estas mezclas de polímero usando un extrusor RAM proporcionó una mezcla de polímero homogénea. Las muestras de estas tuberías pasaron el ensayo de resistencia a la explosión y todos los demás requisitos de la memoria ASTM F876.

- 45 En algunas realizaciones de la presente invención, la tubería resultante es de 7,94 mm (5/16 de pulgada) de diámetro externo o mayor, o 12,7 mm (1/2 pulgada) de DE o mayor. El espesor de pared puede ser, por ejemplo, +/- 1,78 mm para la tubería de 12,7 mm (1/2 pulgada). La resistencia a la explosión puede ser de 1482,37 kPa (215 psi) o mayor, 1723,69 kPa (250 psi) o mayor o 2068,43 kPa (300 psi) o mayor. Otros espesores de pared, tolerancias al espesor y objetivos de resistencia a la explosión se proporcionan en la norma ASTM F876-08b, que se incorpora en esta memoria por referencia en su totalidad.

- 50 Las muestras de tubería de Tinuvin 770, Cyasorb 3853 y Hostavin PR 31 se ensayaron también según el método de ensayo NSF 61 para determinar la cantidad del ELAI que lixivia desde la tubería en el agua que está en la tubería. La memoria NSF 61 se incorpora en esta memoria por referencia en su totalidad. La tubería experimental que usa Cyasorb 3853 y Hostavin PR 31 pasó el ensayo NSF 61, mientras que Tinuvin 770 no pasó el ensayo NSF 61.

- 5 Sin estar atado por la teoría, se cree que las partes de ácido graso de cadena relativamente larga que no actúan como grupos en puente en el Cyasorb 3853 proporcionan una parte del compuesto Cyasorb 3853 que es compatible con el polímero estructural de PE. Esta compatibilidad proporciona un nivel de miscibilidad y homogeneidad en la mezcla de polímero que tanto mejora la resistencia a la explosión de la tubería acabada como previene el lixiviado del Cyasorb 3853 en el agua que está en la tubería. Además, de nuevo sin estar atado por la teoría, se cree que el doble enlace metileno disponible en el compuesto Hostavin PR 31 proporciona un sitio al que el Hostavin puede realmente unirse con el polímero estructural de PE, esencialmente bloqueando el ELAI dentro y evitando que el ELAI lixivie en el agua que está en la tubería.

La presente solicitud e invención incluye además el objeto de las siguientes frases numeradas:

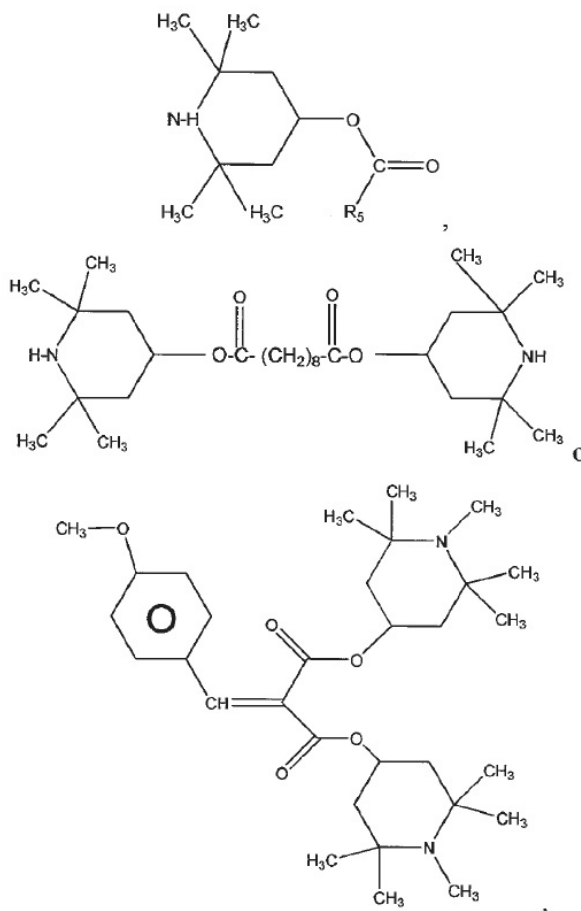
- 10 1. Una tubería polimérica flexible con un diámetro externo de al menos 7,94 mm (5/16 de pulgada), con un espesor de pared de entre 1,75 mm y 2,05 mm y una resistencia a la explosión de al menos 2068,43 kPa (300 psi), comprendiendo la tubería:

Al menos 95% en peso de la tubería polimérica de polímero estructural de polietileno;

Entre 0,1% y 0,50% en peso de la tubería polimérica de un agente de reticulado;

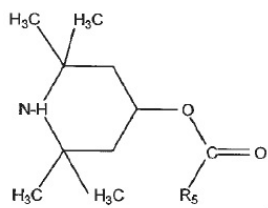
- 15 Entre 0,05% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un antioxidante; y

Entre 0,01% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida seleccionado del grupo que consiste en:



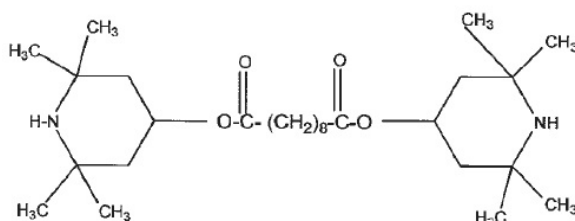
Donde R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>.

- 20 2. La tubería polimérica flexible de la frase 1, en donde el estabilizador de luz de amina impedida comprende:

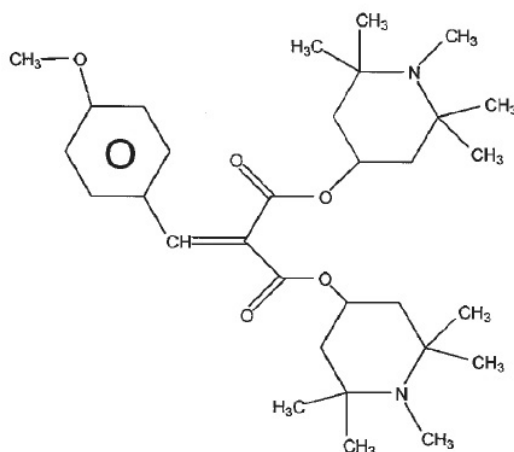


Donde R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>.

3. La tubería polimérica flexible de la frase 1, en donde el estabilizador de luz de amina impedida comprende:



5 4. La tubería polimérica flexible de la frase 1, en donde el estabilizador de luz de amina impedida comprende:



5. Una tubería polimérica flexible con un diámetro externo de al menos 7,94 mm (5/16 de pulgada), con un espesor de pared de entre 1,75 mm y 2,05 mm y una resistencia a la explosión de al menos 2068,43 kPa (300 psi), comprendiendo la tubería:

10 Al menos 95% en peso de una tubería polimérica de polímero estructural de polietileno;

Entre 0,1% y 0,50% en peso de la tubería polimérica de un agente de reticulado;

Entre 0,05% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un antioxidante; y

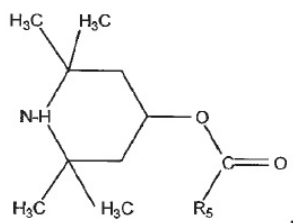
15 Entre 0,01% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida que incluye una estructura de piperidina con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina y ésteres C<sub>12</sub>-C<sub>21</sub> saturados o insaturados en al menos una de las posiciones 3, 4 o 5 de la estructura de piperidina.

6. La tubería polimérica flexible de la frase 1, en donde el agente de reticulado comprende peróxido di-terc-butilo.

7. La tubería polimérica flexible de la frase 1, en donde el antioxidante comprende 3-(3-5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

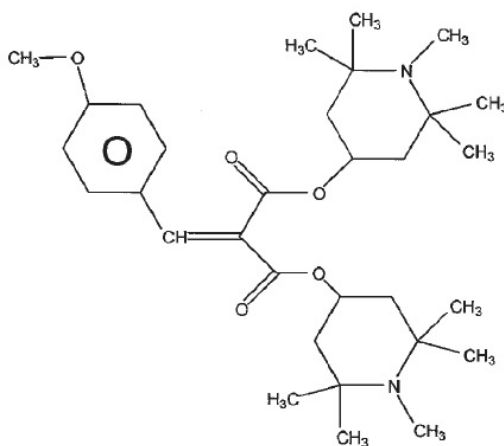
20 8. La tubería polimérica flexible de la frase 1, en donde el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

9. La tubería polimérica flexible de la frase 1, en donde el estabilizador de luz de amina impedida comprende:



Donde R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>.

- 5 10. Una tubería polimérica flexible con un diámetro externo de al menos 7,94 mm (5/16 de pulgada), con un espesor de pared de entre 1,75 mm y 2,05 mm y una resistencia a la explosión de al menos 2068,43 kPa (300 psi), comprendiendo la tubería:
- Al menos 95% en peso de la tubería polimérica de un polietileno reticulado;
- Entre 0,1% y 0,5% en peso de la tubería polimérica de un agente reticulado;
- Entre 0,05% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un antioxidante; y
- 10 Entre 0,01% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida que tiene dos estructuras de piperidina cada una con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina, en donde las estructuras de piperidina están unidas unas a las otras por medio de un grupo en puente, teniendo el grupo en puente uno o más dobles enlaces.
11. La tubería polimérica flexible de la frase 10, en donde el agente de reticulado comprende peróxido de di-terc-butilo.
- 15 12. La tubería polimérica flexible de la frase 10, en donde el antioxidante comprende 3-(3-5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.
13. La tubería polimérica flexible de la frase 10, en donde el grupo en puente comprende uno o más grupos funcionales éster.
- 20 14. La tubería polimérica flexible de la frase 10, en donde el grupo en puente comprende dos o más grupos funcionales éster.
15. La tubería polimérica flexible de la frase 10, en donde el grupo en puente comprende un grupo metileno.
16. La tubería polimérica flexible de la frase 10, en donde el grupo en puente comprende un grupo metileno entre dos grupos funcionales éster, en donde ambos grupos éster están unidos directamente a un grupo de piperidina en unas posiciones 3, 4 o 5.
- 25 17. La tubería polimérica flexible de la frase 10, en donde el estabilizador de luz de amina impedida incluye una estructura de piperidina con dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.
18. La tubería polimérica flexible de la frase 10, en donde el estabilizador de luz de amina impedida comprende:





**REIVINDICACIONES**

1. Una tubería polimérica flexible que comprende:

Al menos 95% en peso de la tubería polimérica de polímero estructural de polietileno;

Entre 0,1% y 0,5% en peso de la tubería polimérica de un agente de reticulado;

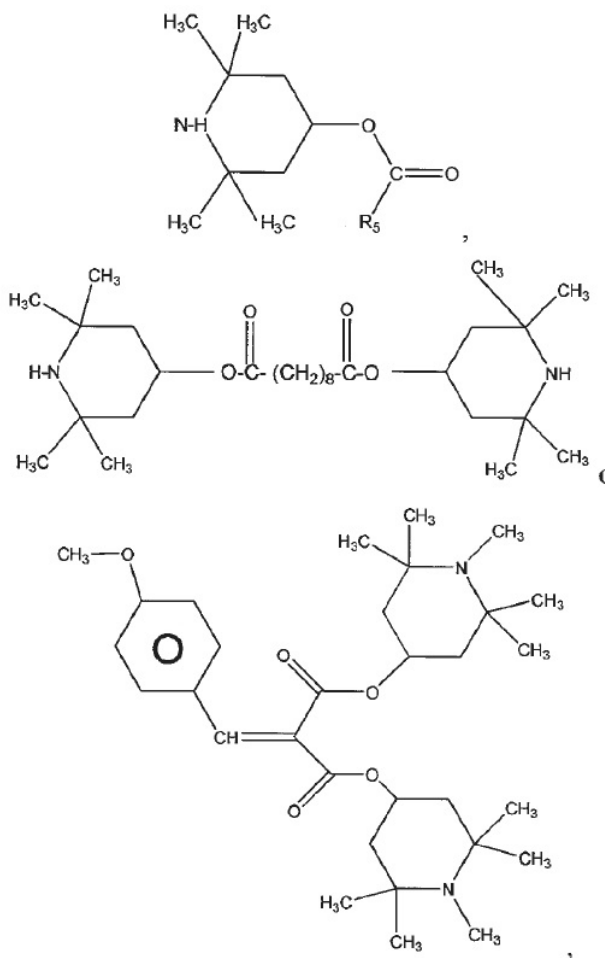
5 Entre 0,05% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un antioxidante; y

Entre 0,01% y 0,6% en peso de la tubería polimérica de un estabilizador de luz de amina impedida;

En donde el estabilizador de luz de amina impedida se selecciona de:

10 (a) un estabilizador de luz de amina impedida que comprende una estructura de piperidina con al menos un grupo alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina y ésteres C<sub>12</sub>-C<sub>21</sub> saturados o insaturados en al menos una de las posiciones 3, 4 o 5 de la estructura de piperidina; y

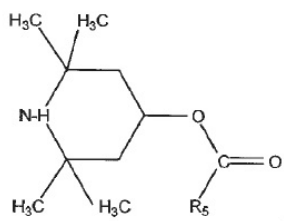
(b)



En donde R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o aliilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>.

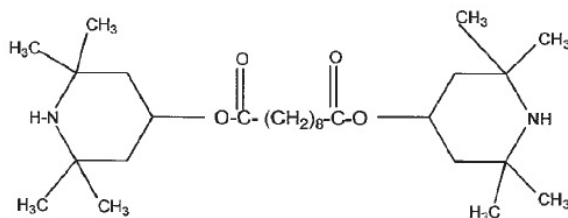
15 2. La tubería polimérica flexible según la reivindicación 1, en donde el estabilizador de luz de amina impedida comprende una estructura de piperidina con al menos dos grupos alquilo en cada una de las posiciones 2 y 6 de la estructura de piperidina.

3. La tubería polimérica flexible según la reivindicación 1, en donde el estabilizador de luz de amina impedida comprende:



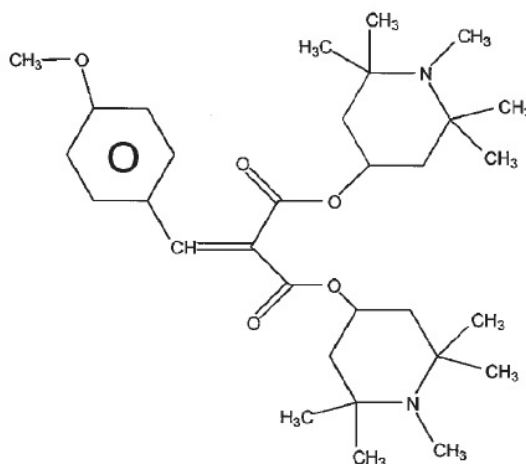
En donde R<sub>5</sub> es un grupo alquilo o alilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>.

4. La tubería polimérica flexible según la reivindicación 3, en donde R<sub>5</sub> es una mezcla de diferentes restos de ácido graso posibles de manera que la parte éster es una mezcla de dos o más ésteres esteárico, palmítico, heptadecanoico, mirístico, oleico y otros ésteres.
5. La tubería polimérica flexible según la reivindicación 3, en donde el estabilizador de luz de amina impedida comprende estearato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo.
6. La tubería polimérica flexible según la reivindicación 1, en donde el estabilizador de luz de amina impedida comprende al menos uno de los siguientes compuestos:



10

o



15

7. La tubería polimérica flexible según cualquier reivindicación anterior, en donde el agente de reticulado comprende un peróxido de dialquilo, un diacilperóxido, un diperoxicetal, un hidroperóxido, un peróxido de cetona o un peroxidicarbonato; opcionalmente en donde el agente de reticulado comprende peróxido de di-terc-butilo.
8. La tubería polimérica flexible según la reivindicación anterior, en donde el antioxidante es un antioxidante fenólico.
9. La tubería polimérica flexible según la reivindicación anterior, en donde el antioxidante es 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

20

10. La tubería polimérica flexible según la reivindicación anterior, en donde el polímero estructural de polietileno se selecciona a partir de polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media o polietileno de peso molecular ultra-alto, o combinaciones de los mismos.
11. La tubería polimérica flexible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el polímero estructural de polietileno comprende polietileno de alta densidad.

12. Un método para producir una tubería polimérica flexible, en donde el método comprende proporcionar una mezcla de:

De al menos 95% en peso de la mezcla de polímero estructural de polietileno;

Entre 0,1% y 0,5% en peso de la mezcla de un agente de reticulado;

5 Entre 0,05% y 0,6% en peso de la mezcla de un antioxidante; y

Entre 0,01% y 0,6% en peso de la mezcla de un estabilizador de luz de amina impedida como se define en la reivindicación 1,

En donde la mezcla se extrude a través de una boquilla para producir una estructura con forma de tubería y el polímero estructural se reticula.

10 13. El método según la reivindicación 12, en donde el polímero estructural de polietileno se reticula al menos en parte mientras la mezcla se está extruyendo.

14. El método según la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en donde los componentes de la mezcla se definen adicionalmente como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11.

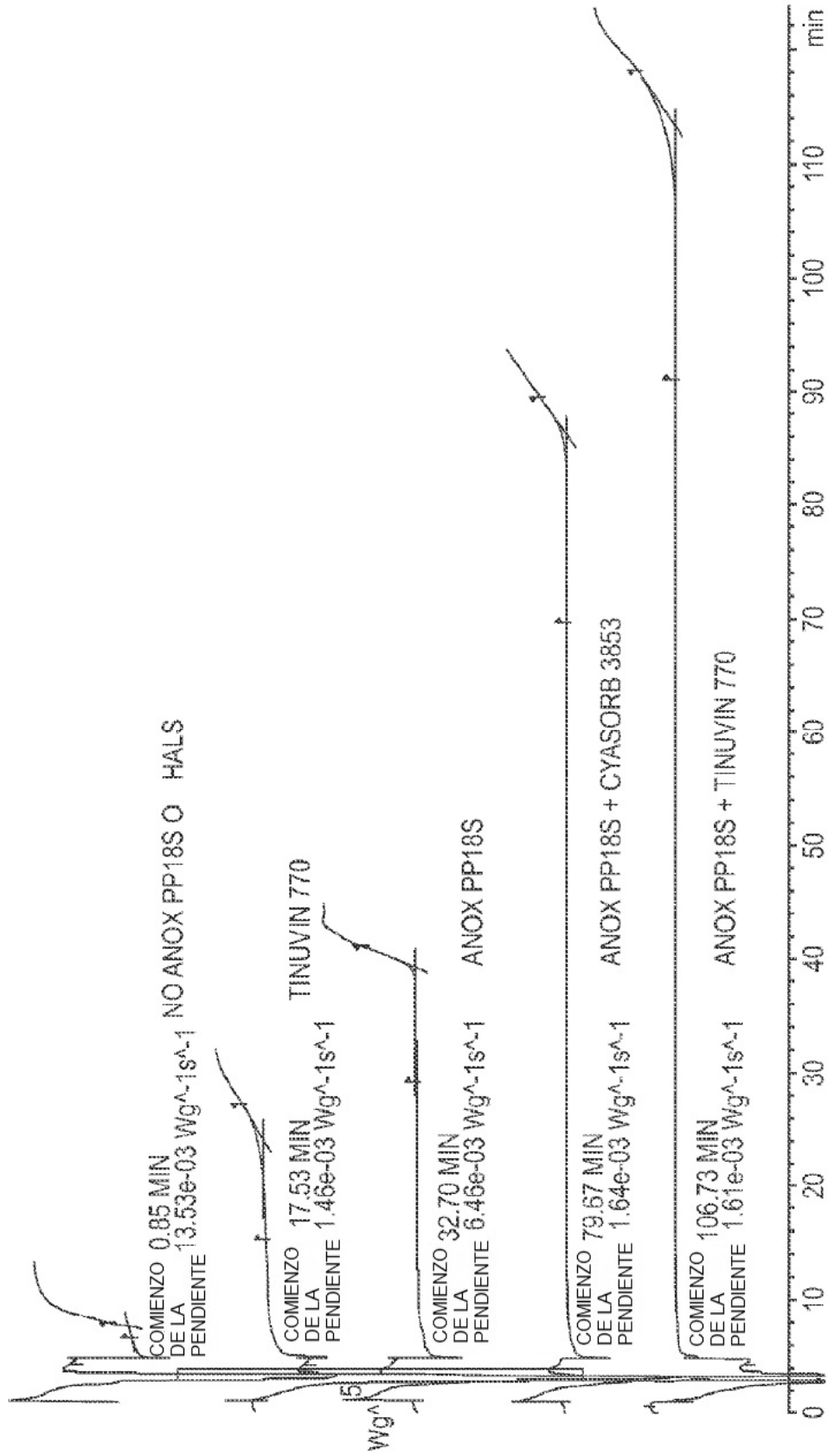


Fig. 1