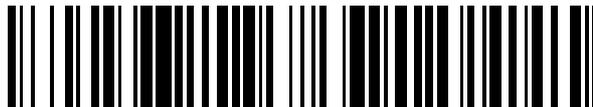


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 651**

51 Int. Cl.:
C08J 3/22 (2006.01) **C08L 23/16** (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01) **C08L 43/04** (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)
C08K 5/541 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06011130 .9**
96 Fecha de presentación: **30.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1862492**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54 Título: **UTILIZACIÓN DE UN COMPUESTO QUE CONTIENE SILICIO COMO AYUDANTE PARA EL PROCESADO Y COMO AGENTE PARA LA LISURA DE LA SUPERFICIE EN UNA COMPOSICIÓN DE POLIOLEFINA QUE COMPRENDE POLIOLEFINA RETICULABLE CON GRUPOS SILANO Y UN CATALIZADOR DE CONDENSACIÓN DE SILANOL.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.12.2011

73 Titular/es:
BOREALIS TECHNOLOGY OY
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:
Carlsson, Roger;
Fagrell, Ola y
Sultan, Bernt-Ake

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 370 651 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de un compuesto que contiene silicio como ayudante para el procesado y como agente para la lisura de la superficie en una composición de poliolefina que comprende poliolefina reticulable con grupos silano y un catalizador de condensación de silanol.

La presente invención se refiere a la utilización de un compuesto que contiene silicio en una composición de poliolefina que comprende una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanol como ayudante para el procesado y/o como ayudante para la lisura de la superficie.

Es conocido reticular poliolefinas mediante aditivos, ya que mejora las propiedades de la poliolefina, tales como resistencia mecánica y resistencia química al calor. La reticulación se puede llevar a cabo mediante la condensación de grupos silanol contenidos en la poliolefina, lo que se puede obtener por hidrólisis de los grupos silano. Se puede introducir un compuesto de silano como un grupo reticulable, por ejemplo, mediante el injerto del compuesto de silano en una poliolefina, o mediante copolimerización de monómeros de olefinas y monómeros que contienen grupos silano. Dichas técnicas se conocen por ejemplo, de las Patentes de EE.UU. Núm. US 4.413.066, US 4.297.310, US 4.351.876, US 4.397.981, US 4.446.283 y US 4.456.704.

Para la reticulación de dichas poliolefinas, se debe utilizar un catalizador de condensación de silanol. Catalizadores convencionales, por ejemplo, son los compuestos orgánicos de estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTDL). Se conoce además que el proceso de reticulación se lleva a cabo de forma ventajosa en presencia de catalizadores de condensación de silanol ácidos. Al contrario de los catalizadores orgánicos de estaño convencionales los catalizadores ácidos permiten que la reticulación se lleve a cabo rápidamente ya a temperatura ambiente. Dichos catalizadores de condensación de silanol ácidos se dan a conocer, por ejemplo, en la solicitud de Patente internacional WO 95/17463. El contenido de este documento se incluye en la presente memoria como referencia.

Con el fin de obtener una homogeneidad en el producto final, es importante que se obtenga una mezcla muy buena de los componentes de la composición de poliolefina, incluyendo una dispersión muy buena del catalizador de condensación de silanol en la matriz polimérica. Por otra parte, es deseable también un alto rendimiento en la etapa de procesado, por ejemplo, un alto rendimiento de una extrusora en la que la composición es extrudida.

Cuando se mezcla la composición de poliolefina, por ejemplo, por extrusión, es conocido que el mezclado, y por lo tanto, la dispersión del catalizador de condensación de silanol, se puede mejorar mediante el aporte de más energía a la extrusora. Por supuesto, una mayor producción de la extrusora también requiere un mayor aporte de energía a la extrusora. Sin embargo, debido a un aumento de la temperatura de la composición de poliolefina creado por la fricción, la cantidad de energía aportada y, por lo tanto, la producción de la extrusora está limitada, porque por lo general la composición de poliolefina comienza a degradarse a una temperatura de aproximadamente 200 °C. Por lo tanto, sería deseable tener una composición de poliolefina que permita el aporte de mayor energía en una extrusora y, por lo tanto, mayor producción de la extrusora, a temperaturas más bajas evitando así la degradación de la poliolefina.

Además, con el fin de evitar la degradación de la poliolefina tanto como sea posible y maximizar la producción de la extrusora, también es deseable que la composición se mantenga en la extrusora lo menos posible, es decir, es deseable reducir el tiempo de retención en la extrusora.

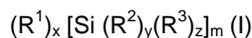
Por último, para muchas aplicaciones, tales como capas semiconductoras en los cables de media o alta tensión, es necesaria una calidad de superficie elevada, que incluye la lisura de la superficie, de la composición de poliolefina extrudida.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es dar a conocer la utilización de un aditivo en una composición de poliolefina que comprende una poliolefina con grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanol, con propiedades de procesado mejoradas, en particular con menor temperatura de extrusión y mayor rendimiento tras la extrusión, menor tiempo de retención en la extrusora y con calidad de superficie mejorada después de la extrusión.

Sorprendentemente, se ha encontrado que un compuesto que contiene silicio se puede utilizar en una poliolefina con grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanol como ayudante para el procesado y como agente de la lisura de la superficie.

Por lo tanto, la presente solicitud da a conocer una composición de poliolefina que comprende

- (i) una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A),
- (ii) un ácido Brønsted (B) como un catalizador de condensación de silanol, y
- (iii) un compuesto que contiene silicio (C) de acuerdo con la fórmula



en la que

5 R^1 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un residuo de hidrocarbilo monofuncional, o, si $m = 2$, es bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un residuo de hidrocarbiloxi, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

10 R^3 , es $-R^4SiR^1_pR^2_q$, en la que

p es de 0 a 3, preferentemente de 0 a 2,

15 q es de 0 a 3, preferentemente de 1 a 3,

con la condición de que $p + q$ es 3, y

20 R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ en la que r y t son de forma independiente de 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico bifuncional seleccionado de -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -NR¹- o -PR¹-, en la que R^1 y R^2 son tal como se han definido anteriormente, y

x es de 0 a 3, y es de 1 a 4, z es 0 ó 1, con la condición de que $x + y + z = 4$;

25 y $m = 1$ ó 2.

La composición según la presente invención tiene un comportamiento de procesado mejorado, ya que permite la extrusión de la composición a una temperatura significativamente reducida y, al mismo tiempo, con una dispersión muy buena y elevada producción. Por lo tanto, son posibles campañas de producción de mayor duración con la composición de la presente invención.

Además, la composición en la extrusora se comporta de forma muy similar a un material termoplástico tras la extrusión, es decir, prácticamente no hay caída del índice de fluidez tras la extrusión, y el tiempo de retención en la extrusora se reduce significativamente, lo que demuestra una vez más las excelentes propiedades de procesado de la composición.

Además, la composición después de la extrusión tiene una calidad de superficie muy buena, por ejemplo, lisura de la superficie y bajo contenido de geles. En particular, la alta calidad de superficie también se obtiene inmediatamente después de la extrusión de material de la composición nuevo, después que se ha detenido la extrusora durante un tiempo determinado, por ejemplo, para cambio de herramienta.

Preferentemente, el compuesto que contiene silicio (C) tiene una alta compatibilidad con la composición de polímero de la presente invención, lo que significa que, incluso después del tratamiento de la composición a una temperatura elevada durante varias horas, la mayor parte del compuesto que contiene silicio (C) no se volatiliza de la composición. La compatibilidad del compuesto (C) se puede ajustar mediante una selección adecuada, de manera especial, del grupo de R^1 , que debe elegirse lo suficientemente grande y no polar.

Más particularmente, el compuesto que contiene silicio (C), preferentemente, es compatible con la composición en la medida en que, cuando ha estado presente en la composición en una cantidad inicial que corresponde a 0,060 moles de grupos hidrolizables por 1000 g de composición, después de un almacenamiento a 60 °C durante 74 h en aire, aún está presente en la composición, como mínimo, en una cantidad correspondiente a 0,035 grupos moles de grupos hidrolizables por 1000 g de composición.

Además, preferentemente, en la fórmula (I) para el compuesto (C):

55 R^1 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un grupo alquilo, arilalquilo, alquilarilo o arilo, que comprende de 1 a 40 átomos de carbono, con la salvedad de que si está presente más de un grupo R^1 , el número total de átomos de carbono de los grupos R^1 es, como máximo, de 60,

60 y más preferentemente:

R^1 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un grupo alquilo de C₆ a C₂₂ lineal o ramificado, aún más preferentemente es un grupo alquilo C₈ a C₂₀ lineal o ramificado.

65 Además, preferentemente en la fórmula (I) para el compuesto (C):

R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un grupo alcoxi, ariloxi, alquilariloxi o arilalquiloxi que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, con la salvedad de que si está presente más de un grupo R^2 , el número total de átomos de carbono en las fracciones alquilo de los grupos R^2 es, como máximo, de 40.

5 más preferentemente:

R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un grupo alcoxi de C_1 a C_{10} lineal o ramificado, aún más preferentemente es un grupo alcoxi de C_1 a C_8 lineal o ramificado, aún más preferentemente es un grupo metoxi, etoxi, propoxi o 1-butoxi.

10 Las fracciones alquilo de R^1 y R^2 pueden ser lineales o ramificadas.

R^1 y R^2 pueden comprender heteroátomos sustituyentes, sin embargo, preferentemente R^1 y R^2 están libres de cualquier heteroátomo sustituyente.

15 Preferentemente, en la fórmula (I) para el compuesto (C), $x = 1$.

Además, preferentemente, en la fórmula (I), $y = 3$.

20 Aún más, preferentemente, en la fórmula (I), $z = 0$.

Por último, preferentemente, en la fórmula (I), $m = 1$.

25 Compuestos (C) preferentes también son todos aquellos compuestos que son combinaciones de cualquiera de las realizaciones preferentes mencionadas anteriormente para cualquiera de los parámetros de la fórmula (I).

En una realización particularmente preferente, el compuesto (C) comprende, más preferentemente consiste en hexadecil trimetoxi silano.

30 La composición de poliolefina de la presente invención preferentemente comprende el compuesto (C) en una cantidad desde un 0,001 a un 3% en peso de la composición total, más preferentemente en una cantidad desde un 0,01 a un 2,5% en peso de la composición total.

35 El catalizador de condensación de silanol (B) de la composición de poliolefina es un ácido Brönsted, es decir, es una sustancia que actúa como un donador de protones.

Dichos ácidos Brönsted pueden comprender ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, ácido esteárico, ácido acético, el ácido sulfónico y ácidos alcanólicos tal como el ácido dodecanoico, o un precursor de cualquiera de los compuestos mencionados anteriormente.

40 Preferentemente, el ácido Brönsted es un ácido sulfónico, más preferentemente un ácido sulfónico orgánico.

Aún más preferentemente, el ácido Brönsted es un ácido sulfónico orgánico que comprende 10 átomos de C o más, más preferentemente de 12 átomos de C o más, y lo más preferente de 14 átomos de C o más, el ácido sulfónico comprende además, como mínimo, un grupo aromático que puede ser, por ejemplo, un grupo benceno, naftaleno, fenantreno o antraceno. En el ácido sulfónico orgánico, pueden estar presente uno, dos o más grupos ácido sulfónico, y el grupo o grupos ácido sulfónico pueden estar unidos a un grupo no aromático, o preferentemente, a un grupo aromático, del ácido sulfónico orgánico.

50 Más preferentemente, el ácido sulfónico orgánico aromático comprende el elemento estructural:



siendo Ar un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido, y siendo x, como mínimo, 1.

55 El catalizador de condensación de silanol de ácido sulfónico aromático orgánico puede comprender la unidad estructural, de acuerdo a la fórmula (II) una o varias veces, por ejemplo, dos o tres veces. Por ejemplo, dos unidades estructurales de acuerdo con la fórmula (II) pueden estar unidas entre sí mediante un grupo puente, tal como un grupo alquileo.

60 Preferentemente, Ar es un grupo arilo que está sustituido, como mínimo, con un grupo hidrocarbilo de C_4 a C_{30} , más preferentemente con un grupo alquilo de C_4 a C_{30} .

65 El grupo arilo Ar preferentemente es un grupo fenilo, un grupo naftaleno o un grupo aromático que comprende tres anillos fusionados tales como fenantreno y antraceno.

Preferentemente, en la fórmula (II), x es 1, 2 ó 3, y más preferentemente, x es 1 ó 2.

Además, preferentemente el compuesto orgánico utilizado como catalizador de condensación de silanol de ácido sulfónico aromático orgánico tiene de 10 a 200 átomos de C, más preferentemente de 14 a 100 átomos de C.

En una realización preferente, Ar es un grupo arilo sustituido con hidrocarbilo y el compuesto total comprende de 14 a 28 átomos de carbono, y aún más preferentemente, el grupo Ar es un anillo de benceno o naftaleno sustituido con hidrocarbilo, comprendiendo el radical o radicales hidrocarbilo de 8 a 20 átomos de carbono en el caso del benceno y de 4 a 18 átomos en el caso del naftaleno.

Además, preferentemente el radical hidrocarbilo es un sustituyente de alquilo que tiene de 10 a 18 átomos de carbono y aún más preferentemente el sustituyente de alquilo comprende 12 átomos de carbono y se selecciona entre dodecilo y tetrapropilo. Debido a la disponibilidad comercial, lo más preferente es que grupo arilo es un grupo benceno sustituido con un sustituyente de alquilo que comprende 12 átomos de carbono.

En la actualidad, los compuestos más preferentes son ácido dodecil benceno sulfónico y ácido tetrapropil benceno sulfónico.

El catalizador de condensación de silanol también puede ser precursor del compuesto de ácido sulfónico, incluyendo todas sus realizaciones preferentes mencionadas anteriormente, es decir, un compuesto que se convierte en dicho compuesto mediante hidrólisis. Dicho precursor es, por ejemplo, el anhídrido ácido de un compuesto de ácido sulfónico, o un ácido sulfónico que está provisto de un grupo de protección hidrolizable, tal como por ejemplo, un grupo acetilo, que puede ser eliminado mediante hidrólisis.

En una segunda realización preferente, el catalizador de ácido sulfónico se selecciona entre los que se describen en los documentos EP 1 309 631 y EP 1 309 632, a saber,

a) un compuesto seleccionado entre el grupo de

(i) un ácido naftaleno monosulfónico alquilado sustituido con 1 a 4 grupos alquilo, en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 átomos de carbono siendo cada grupo alquilo iguales o diferentes entre sí y en el que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo está en el intervalo de 20 a 80 átomos de carbono;

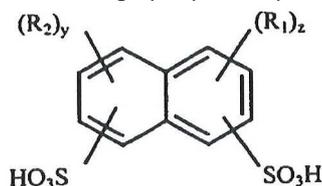
(ii) un ácido arilalquil sulfónico en el que el arilo es fenilo o naftilo y está sustituido con 1 a 4 grupos alquilo en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 átomos de carbono siendo cada grupo alquilo iguales o diferentes entre sí y en el que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo se encuentra en el intervalo de 12 a 80;

(iii) un derivado de (i) o (ii) seleccionado del grupo que comprende un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster epoxi bloqueado y una sal de amina del mismo, que es hidrolizable al ácido alquil naftaleno monosulfónico y al ácido arilalquil sulfónico correspondientes;

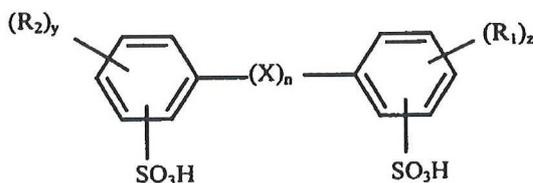
(iv) una sal metálica de (i) o (ii) en la que el ión metálico se selecciona del grupo que comprende cobre, aluminio, estaño y zinc; y

b) un compuesto seleccionado entre el grupo de

(i) un ácido aril disulfónico alquilado seleccionado del grupo que comprende la estructura (III):



y la estructura (IV):



5 en la que cada uno de R¹ y R² es el mismo o diferente y es un grupo alquilo lineal o ramificado con 6 a 16 átomos de carbonos, y es de 0 a 3, z es de 0 a 3, con la salvedad de que y + z es de 1 a 4, n es de 0 a 3, X es una fracción divalente seleccionada del grupo que comprende -C(R₃)(R₄)-, en la que cada uno de R₃ y R₄ es H o de manera independiente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono y n es 1; -C(=O)-, en la que n es 1; -S-, en la que n es de 1 a 3 y -S(O)₂-, en la que n es 1; y

10 (ii) un derivado de (i) seleccionado del grupo que comprende anhídridos, ésteres, ésteres epoxi bloqueados de ácido sulfónico, acetilatos, y sales de amina de los mismos, que es un hidrolizable al ácido aril alquilado disulfónico,

junto con todas las realizaciones preferentes de aquellos ácidos sulfónicos tal como se describen en las Patentes Europeas mencionadas anteriormente.

15 Preferentemente, en la composición de poliolefina según la presente invención, el catalizador de condensación de silanol está presente en una cantidad de 0,0001 a un 6% en peso, más preferentemente de 0,001 a un 2% en peso, y lo más preferente de 0,02 a un 0,5% en peso.

20 La composición de la presente invención comprende una poliolefina reticulable que contiene grupos silano hidrolizables (A). Más preferentemente, la poliolefina reticulable comprende, aún más preferentemente consiste en, un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables.

25 Los grupos silano hidrolizables se pueden introducir en la poliolefina por copolimerización, por ejemplo, de monómeros de etileno con comonómeros que contienen grupos silano o mediante injerto, es decir, mediante modificación química del polímero mediante la adición de grupos silano principalmente en una reacción de radicales. Ambas técnicas son bien conocidas en la técnica.

30 Preferentemente, la poliolefina que contiene grupos silano se ha obtenido mediante copolimerización. En el caso de las poliolefinas, preferentemente polietileno, la copolimerización se lleva a cabo preferentemente con un compuesto de silano no saturado representado por la fórmula



35 en la que

R¹ es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado,

R² es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

40 Y que puede el mismo o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y

q es 0, 1 ó 2.

45 Ejemplos especiales del compuesto de silano no saturado son aquellos en los que R¹ es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxi propilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilo o arilamino; y R², si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Un compuesto de silano no saturado preferente está representado por la fórmula



en la que donde A es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

55 Los compuestos más preferentes son vinil trimetoxisilano, vinil bismetoxietoxisilano, vinil trietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltriethoxisilano, gamma (met)acriloxipropiltrimetoxisilano y vinil triacetoxisilano.

60 La copolimerización de la olefina, por ejemplo, etileno, y el compuesto de silano insaturados se puede llevar a cabo en cualquiera de las condiciones adecuadas que resultan en la copolimerización de los dos monómeros.

Además, la copolimerización se puede implementar en presencia de uno o más comonómeros diferentes que pueden ser copolimerizados con los dos monómeros. Entre dichos comonómeros se incluyen (a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (b) alfa-olefinas, tales como propeno, 1-buteno, 1-hexano, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, (c) (met)acrilatos, tales como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato y butil(met)acrilato, (d) ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, (e) derivados de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica, (f) éteres de

vinilo, tales como vinil metil éter y vinil fenil éter, y (g) compuestos de vinilo aromáticos, tales como estireno y alfa-etil estireno.

5 Entre estos comonómeros, son preferentes los ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo y (met)acrilato de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, tal como metil(met)acrilato.

Comonómeros especialmente preferentes son acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo.

10 Se pueden utilizar en combinación dos o más compuestos olefínicamente insaturados. El término "ácido (met)acrílico" pretende abarcar tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico. El contenido de comonómero del copolímero puede ascender hasta un 70% en peso del copolímero, preferentemente aproximadamente de 0,5 a 35% en peso, más preferentemente aproximadamente de 1 a 30% en peso.

15 Si se utiliza un polímero de injerto, éste puede haber sido preparado, por ejemplo, mediante cualquiera de los dos procedimientos descritos en las Patentes de EE.UU. Núm. US 3.646.155 y US 4.117.195, respectivamente.

20 La poliolefina que contiene grupos silano (A) comprende preferentemente de 0,001 a 15% en peso del compuesto de silano, más preferentemente de 0,01 a 5% en peso, lo más preferente de 0,1 a 2% en peso.

La composición de poliolefina según la presente invención, cuando es extrudida presenta un comportamiento casi termoplástico. Esto significa, entre otras cosas, que el índice de fluidez de la composición no cae de forma significativa tras la extrusión, incluso a temperaturas relativamente altas.

25 Por lo tanto, preferentemente, la composición de poliolefina presenta un MFR₂₁ (190 °C, 21,6 kg) de 50 g/10 min o más, más preferentemente de 60 g/10 min o más, y lo más preferente de 70 g/10 min o más cuando se extruye a cualquier temperatura en el intervalo de 20 °C a 240 °C.

30 Además, es preferente que el MFR₂₁ (190 °C, 21,6 kg) de la composición cuando se extruye a cualquier temperatura en el intervalo de 140 °C a 240 °C es de un 90% o más, más preferentemente de un 95% o más, del MFR₂₁ (190 °C, 21,6 kg) de la misma composición extrudida sin catalizador de condensación de silanol.

35 La composición polimérica de acuerdo con la presente invención puede comprender además varios aditivos, tales como termoplásticos miscibles, antioxidantes, otros estabilizantes, lubricantes, cargas, agentes colorantes y agentes espumantes.

40 Como antioxidante, preferentemente, se utiliza un compuesto, o una mezcla de dichos compuestos, que es neutro o ácido, que debe comprender un grupo fenol estéricamente impedido o grupos de azufre alifáticos. Dichos compuestos se dan a conocer en el documento EP 1 254 923 y son antioxidantes particularmente adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables que se reticulán con un catalizador de condensación de silanol, en particular, un catalizador de condensación de silanol ácido. Otros antioxidantes preferentes se dan a conocer en la Solicitud de Patente Internacional WO2005003199A1.

45 Preferentemente, el antioxidante está presente en la composición en una cantidad desde un 0,01 a un 3% en peso, más preferentemente entre un 0,05 y un 2% en peso, y lo más preferente de un 0,08 a un 1,5% en peso.

50 Habitualmente, el catalizador de condensación de silanol se añade a la poliolefina que contiene grupos silano mezclando el polímero con un denominado lote maestro, en el que el catalizador, y opcionalmente otros aditivos, están contenidos en una matriz polimérica, por ejemplo, poliolefina, en forma concentrada.

55 El catalizador de condensación de silanol (B) y el compuesto que contiene silicio (C) se añaden preferentemente a la poliolefina que contiene grupos silano mediante el mezclado de un lote maestro, que contiene el catalizador de condensación de silanol y el componente (C) en una matriz polimérica en forma concentrada, con la poliolefina que contiene grupos silano.

60 En consecuencia, la presente solicitud también da a conocer un lote maestro de una composición de poliolefina reticulable que comprende una matriz polimérica, un catalizador de condensación de silanol (B) en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente y el compuesto que contiene silicio (C) en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

65 Preferentemente, la matriz polimérica es una poliolefina, más preferentemente un polietileno, que puede ser un homopolímero o copolímero de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad, o copolímero de polietileno-metil-etil-butil-acrilato que contiene de 1 a 50% en peso de acrilato y mezclas de los mismos.

Tal como se ha indicado, en el lote maestro los compuestos que se añaden a la poliolefina que contiene grupos silano se encuentran en forma concentrada, es decir, en una cantidad mucho mayor que en la composición final.

El lote maestro comprende, preferentemente, el componente (B) en una cantidad de un 0,3% a un 6% en peso, más preferentemente de un 0,7% a un 3,5% en peso.

5 Preferentemente, el componente (C) está presente en el lote maestro en una cantidad entre un 1% y un 20% en peso, más preferentemente de un 2% a un 10% en peso.

El lote maestro preferentemente se procesa con el polímero que contiene grupos silano en una cantidad entre un 1% y un 10% en peso, más preferentemente de un 2% a un 8% en peso.

10 El mezclado se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de mezclado conocido, incluyendo la extrusión del producto final con una extrusora de husillo o una amasadora.

15 La presente solicitud además da a conocer un procedimiento para preparar un artículo que comprende la extrusión de una composición de poliolefina en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 280 °C.

20 La presente invención también se refiere a un artículo, preferentemente un alambre o cable, que comprende la composición de poliolefina en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

Además, la presente solicitud da a conocer la utilización de la composición de poliolefina en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente para la preparación de un artículo, en particular, un alambre o cable.

25 La presente invención se refiere a la utilización de un compuesto que contiene silicio (C) en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente como un ayudante de procesado que reduce el tiempo de retención de una composición que comprende una poliolefina que comprende grupos silano hidrolizables y un ácido Brønsted como catalizador de condensación de silanol en la extrusora y/o reduce la temperatura de extrusión en la extrusión de dicha composición.

30 Por último, la presente invención también se refiere a la utilización de un compuesto que contiene silicio (C) en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente como agente de alisado de superficie en una composición que comprende una poliolefina que comprende grupos silano hidrolizables y un ácido Brønsted como catalizador de condensación de silanol.

35 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar más la presente invención.

Ejemplos

1. Métodos de medición

40 a) Índice de fluidez

45 El índice de fluidez (MFR) se determinó según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la capacidad de flujo, y por lo tanto la capacidad de procesado, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determinó a 190 °C y se puede determinar con diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

2. Composiciones preparadas

50 a) Lotes maestros

Se prepararon lotes maestros que comprenden:

55 - una matriz de resina: un copolímero de butilacrilato de etileno con un 17% en peso de butilacrilato con una densidad de 924 kg/m³ y un MFR₂ de 7,0 g/10 min (OE6417 disponible en Borealis);

- un catalizador de condensación de silanol: se ha utilizado ácido dodecibenceno sulfónico lineal (DDBSA); o dilaurato de dibutilestaño (DBTL) como un catalizador de condensación de silanol convencional;

60 - un compuesto que contiene silicio: hexadecil trimetoxi silano (HDTMS),

- un antioxidante: productos de reacción de 4-metil-fenol con dicitlopentadieno e isobutileno (Ralox LC, CAS-no. 68610-51-5).

65 Los componentes se utilizaron en los lotes maestros en las cantidades indicadas en la tabla 1. El mezclado de los lotes maestros se llevó a cabo utilizando una amasadora Brabender (cámara pequeña, 47 cm³), y se moldearon por

compresión placas de 3 mm de espesor a 180 ° C.

Tabla 1:

| | Ejemplo 1 | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo Comparativo 3 |
|-----------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Matriz | 88,5 | 92,5 | 90 | 87 |
| Ácido sulfónico | 1,5 | 1,5 | - | - |
| DBTL | - | - | - | 3 |
| HDTMS | 4 | - | 4 | 4 |
| Antioxidante | 6 | 6 | 6 | 6 |

5

b) Composiciones

Los lotes maestros de la tabla 1 se procesaron en una cantidad de un 5% en peso, con un 95% en peso de un polietileno que contiene grupos silano que tiene una densidad de 923 kg/m³, un MFR₂ de 0,9 g/10 min y un contenido de copolímero de silano del 1,3% en peso en una amasadora Brabender seguido de extrusión de cinta.

10

c) Tiempo de retención

El tiempo de retención en la extrusora se midió mediante la adición de una pastilla de color negro en la entrada de la extrusora durante la extrusión de las composiciones incoloras del ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1. A continuación, se midió el período de tiempo (T₁) entre la introducción de la pastilla negra en la entrada de la extrusora y la aparición de polímero de color negro en la salida de la extrusora, y el período de tiempo (T₂) entre la introducción de la pastilla negra en la entrada de la extrusora y la desaparición total de polímero de color negro a la salida de la extrusora. A continuación, se determinó el tiempo total de retención por la diferencia entre T₂ y T₁. Los resultados de los experimentos se muestran en la tabla 2:

15

20

Tabla 2:

| | Ejemplo 1 | Ejemplo Comparativo 1 |
|--|--------------|-----------------------|
| T ₁ | 2 min 35 seg | 2 min 55 seg |
| T ₂ | 3 min 55 seg | 5 min 30 seg |
| Tiempo de retención (T ₂ - T ₁) | 1 min 20 seg | 3 min 35 seg |

25

El ejemplo 1 según la presente invención tiene un tiempo de retención significativamente menor en relación con el ejemplo comparativo 1.

d) Índice de fluidez en función de la temperatura

Se midió el MFR₂₁ (190 °C, 21,6 kg) de las composiciones del ejemplo 1 y de los ejemplos comparativos 2 a 4 antes de la extrusión. A continuación, se extruyó el material en una extrusora de cable Troester de 60 mm con un husillo PE que tiene una relación de compresión de 1:3,6, sobre el suelo a diferentes niveles de temperatura. Para cada nivel de temperatura se midió la temperatura de fusión y se colectaron las muestras. Directamente después de la extrusión se midió el MFR₂₁. Los resultados se muestran en la tabla 3:

30

35

Tabla 3:

| Temperatura de fusión / °C | Antes de la extrusión | Después de la extrusión | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 150 | 170 | 190 | 210 | 225 | 240 |
| Ejemplo 1 | 74 | 74 | 74 | 73 | 72 | 69 | 69 |
| Ejemplo Comparativo 2 | 74 | 74 | 74 | 74 | 72 | 69 | 69 |
| Ejemplo Comparativo 3 | 74 | 50 | 48 | 45 | 45 | 45 | 34 |

40

El ejemplo 1 es según la presente invención. La comparación con el ejemplo comparativo 2 muestra que la composición según la presente invención se comporta como una resina termoplástica. Por lo tanto, no se produce reticulación en la extrusora, lo que se puede observar en el nivel de MFR₂₁ constante. El ejemplo comparativo 3 muestra una composición que utiliza DBTL como catalizador de condensación de silanol que contiene HDTMS que demuestra un comportamiento inferior como se puede observar en un MFR₂₁ menor. Por lo tanto, una combinación del catalizador de reticulación correcto y el ayudante de procesamiento según la presente invención proporciona el mejor rendimiento.

45

e) Superficie de cinta

Las composiciones del ejemplo 1, y los ejemplos comparativos 1 y 2 se extruyeron en una extrusora de cinta

50

Brabender con un molde que da forma de cinta que tiene una temperatura de fusión de 210 °C durante 10 min. Se utilizó una compresión de 4:1 y el calor se ajustó a 160 °C, 180 °C y 210 °C para las diferentes zonas de la extrusora. Se utilizó refrigeración por agua en la zona de alimentación. La velocidad de rotación fue de 30 rpm. La extrusión inicialmente se llevó a cabo durante 30 min.

5 Para simular el tiempo de cambio de herramienta, la extrusora se detuvo durante el tiempo indicado en la tabla 4. A continuación, la extrusora se inició de nuevo y después de 30 minutos se colectó una muestra de cinta para inspección.

10 Las cintas preparadas se inspeccionaron visualmente y se clasificó la calidad de la superficie de acuerdo a la cantidad de geles contados, la transparencia y las irregularidades de la cinta. En la calificación, los números significan: 5 es bueno (la cinta no tiene geles, acabado perfecto, sin bordes de forma irregular, aspecto delgado y transparente), 3 es aceptable para ser utilizado para la producción comercial (hay un número de geles pequeños, la cinta es algo transparente, pero aún los bordes de la cinta son perfectos), y por debajo de 3 no es aceptable para uso comercial (hay cantidades significativas de geles pequeños y/o algunos más grandes >1 mm).

15 [0087] Los resultados se muestran en la tabla 4

20 Tabla 4:

| Tiempo de parada de la extrusora(min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 30 | 60 |
|---------------------------------------|---|---|----|----|----|----|
| Ejemplo 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 |
| Ejemplo comparativo 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Ejemplo comparativo 2 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 |
| Ejemplo Comparativo 3 | 5 | 5 | 5 | 3 | 1 | 1 |

25 El ejemplo 1 es según la presente invención y tiene calificación excelente como cinta adhesiva después que la extrusora paró hasta unos 30 minutos. El ejemplo comparativo 1 muestra una composición no extricable, ya que está llena de geles. El ejemplo comparativo 2 muestra un comportamiento termoplástico que es similar al ejemplo 1. El ejemplo comparativo 3 muestra un comportamiento inferior en comparación con la composición según la presente invención. Por lo tanto, una combinación del catalizador de reticulación correcto y el ayudante de procesado de la invención proporciona el mejor rendimiento.

30

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto que contiene silicio (C) de acuerdo con la fórmula



en la que

10 R^1 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un residuo de hidrocarbilo monofuncional, o, si $m = 2$, es bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

15 R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un residuo de hidrocarbiloxi, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

15 R^3 , es $-R^4SiR^1_pR^2_q$, en la que

p es de 0 a 3,

20 q es de 0 a 3,

con la condición de que $p + q$ es 3, y

25 R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ en la que r y t son de forma independiente de 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico bifuncional seleccionado de -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -NR¹- o -PR¹-, en la que R¹ y R² son tal como se han definido anteriormente; y

x es de 0 a 3, y es de 1 a 4, z es 0 ó 1, con la condición de que $x + y + z = 4$; y $m = 1$ ó 2.

30 como ayudante de procesado en la extrusión de una composición que comprende una poliolefina que comprende grupos silano hidrolizables y un ácido Brønsted como catalizador de condensación de silanol que reduce el tiempo de retención de la composición en la extrusora.

2. Uso de un compuesto que contiene silicio (C) de acuerdo con la fórmula



en la que

40 R^1 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un residuo de hidrocarbilo monofuncional, o, si $m = 2$, es bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

45 R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un residuo de hidrocarbiloxi, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^3 , es $-R^4SiR^1_pR^2_q$, en la que

p es de 0 a 3,

50 q es de 0 a 3,

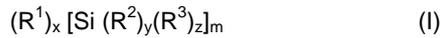
con la condición de que $p + q$ es 3, y

55 R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ en la que r y t son de forma independiente de 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico bifuncional seleccionado de -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -NR¹- o -PR¹-, en la que R¹ y R² son tal como se han definido anteriormente; y

x es de 0 a 3, y es de 1 a 4, z es 0 ó 1, con la condición de que $x + y + z = 4$; y $m = 1$ ó 2.

60 como ayudante de procesado en la extrusión de una composición que comprende una poliolefina que comprende grupos silano hidrolizables y un ácido Brønsted como catalizador de condensación de silanol que reduce la temperatura de extrusión.

65 3. Uso de un compuesto que contiene silicio (C) de acuerdo con la fórmula



en la que

5 R^1 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un residuo de hidrocarbilo monofuncional, o, si $m = 2$, es bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

10 R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, si están presentes más de uno de dicho grupo, es un residuo de hidrocarbilo, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^3 , es $-R^4 Si R^1_p R^2_q$, en la que

15 p es de 0 a 3,

q es de 0 a 3,

con la condición de que $p + q$ es 3, y

20 R^4 es $-(CH_2)_r Y_s (CH_2)_t -$ en la que r y t son de forma independiente de 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico bifuncional seleccionado de $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-NR^1-$ o $-PR^1-$, en la que R^1 y R^2 son tal como se han definido anteriormente; y

25 x es de 0 a 3, y es de 1 a 4, z es 0 ó 1, con la condición de que $x + y + z = 4$; y $m = 1$ ó 2.

como agente de lisura de la superficie en una composición que comprende una poliolefina que comprende grupos silano hidrolizables y un ácido Brønsted como catalizador de condensación de silanol.