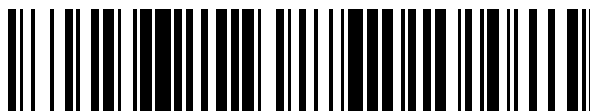


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 109**

51 Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01)
C08K 5/541 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 43/04 (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06011132 .5**
96 Fecha de presentación: **30.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1862499**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54 Título: **UN COMPUESTO QUE CONTIENE SILICIO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN COMPOSICIONES POLIOLEFÍNICAS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.01.2012

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

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

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 373 109 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

Un compuesto que contiene silicio como inhibidor de la corrosión en composiciones poliolefinicas

- 5 La presente invención se refiere al uso de un compuesto que contiene silicio como inhibidor de la corrosión en composiciones poliolefinicas que comprenden un ácido de Brönsted.

10 Las composiciones poliolefinicas comprenden a menudo varios componentes poliméricos, como por ejemplo resinas poliolefinicas con diferentes propiedades, tales como diferentes pesos moleculares, o diferente contenido de comonomero. Además, aditivos orgánicos y/o inorgánicos tales como estabilizadores están normalmente presentes en una composición poliolefinica. La naturaleza y la cantidad de estas resinas poliolefinicas y estos aditivos dependen del uso concreto para el cual está diseñada una composición poliolefinica.

15 Dependiendo del tipo específico de la composición poliolefinica y de su aplicación, la composición poliolefinica puede comprender un ácido de Brönsted. Este es el caso, por ejemplo, en composiciones poliolefinicas que comprenden una poliolefina entrecruzable con grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanol que comprende un ácido de Brönsted, por ejemplo un ácido sulfónico.

20 Las composiciones resultantes tienen un comportamiento ácido si un ácido de Brönsted, especialmente un ácido de Brönsted fuerte como por ejemplo un ácido sulfónico está presente en la composición. El ácido de Brönsted puede añadirse a la resina base en el paso de combinación. En todos los pasos posteriores del proceso así como también en la aplicación para la cual está diseñada la composición poliolefinica, el ingrediente ácido de la composición puede causar efectos adversos en el medio ambiente.

25 En el paso de combinación, el aparataje entra en contacto con la composición poliolefinica y los aditivos. Esto también es válido para los pasos posteriores del proceso, por ejemplo un paso de extrusión para la producción de cables.

30 La corrosión también puede tener lugar donde las composiciones poliolefinicas que contienen un ácido de Brönsted se usan como revestimientos de conductores metálicos, por ejemplo en cables de alimentación.

En todas estas situaciones puede tener lugar la corrosión del material que está en contacto con la composición poliolefinica. Esto es muy desfavorable ya que se acorta la vida del material.

35 Por lo tanto, un propósito de la presente invención es proporcionar un inhibidor de corrosión para usar en composiciones poliolefinicas, evitando así la corrosión del material en contacto con la composición poliolefinica.

40 Los inhibidores de corrosión son conocidos en el oficio. Un inhibidor de corrosión es un compuesto químico que, añadido en baja concentración, para o ralentiza la corrosión de metales o aleaciones. El efecto favorable del inhibidor de corrosión puede conseguirse debido a la formación de una capa de pasivación, que para el acceso de la sustancia corrosiva al metal o, alternativamente, inhibiendo la reacción oxidante o reductora del sistema de corrosión redox. Ya que toda oxidación requiere que se dé simultáneamente una reducción, la inhibición de una de las dos reacciones puede ser suficiente. Una alternativa adicional es quitar el oxidante del sistema redox. Si se excluyen oxidantes tales como oxígeno, la tasa de corrosión puede controlarse por la tasa de reducción de agua.

45 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que el propósito mencionado arriba puede conseguirse usando un compuesto que contenga silicio como inhibidor de corrosión en una composición poliolefinica.

50 La presente invención proporciona por lo tanto el uso de un compuesto que contiene silicio como inhibidor de corrosión en una composición poliolefinica que comprende un ácido de Brönsted, en donde el compuesto que contiene silicio tiene una estructura según la fórmula



55 en donde

R^1 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo tal está presente, es un residuo hidrocarbilo monofuncional o, si $m=2$, bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^2 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo tal está presente, es un residuo hidrocarbiloxi que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

5 R^3 , es $-R^4SiR^pR^q$, en donde
 p es 0 a 3, preferiblemente 0 a 2,
 q es 0 a 3, preferiblemente 1 a 3,
 con la condición de que $p + q$ es 3, y

10 R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ donde r y t son independientemente 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico bifuncional escogido entre $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-NR^1-$ o $-PR^1-$, donde R^1 y R^2 son como previamente definidos; y
 x es 0 a 3, y es 1 a 4, z es 0 ó 1, con la condición de que $x + y + z = 4$;
 $m = 1$ ó 2 .

15 El uso según la invención resulta en menos corrosión del material en contacto con las composiciones poliolefinicas que contienen un ácido de Brönsted.

La combinación de la composición poliolefinica se hace preferiblemente por extrusión.

20 Preferiblemente, el compuesto que contiene silicio tiene una alta compatibilidad con la composición polimérica, lo que quiere decir que incluso tras el tratamiento de la composición a una temperatura elevada durante varias horas, la mayor parte del compuesto que contiene silano no se volatiliza de la composición. La compatibilidad del compuesto que contiene silicio puede ajustarse mediante la elección adecuada de, especialmente, el grupo R^1 , que debería escogerse suficientemente grande y no polar.

25 Además, preferentemente, en la fórmula (I) para el compuesto que contiene silicio:

30 R^1 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo tal está presente, es un grupo alquilo, arilalquilo, alquilarilo o arilo que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que si hay más de un grupo R^1 presente el número total de átomos de carbono de los grupos R^1 es como mucho 60,

y más preferentemente:

35 R^1 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo tal está presente, es un C_6- a C_{22} -alquilo lineal o ramificado, todavía más preferentemente un grupo C_8- a C_{20} -alquilo.

Además, preferentemente en la fórmula (I) para el compuesto que contiene silicio:

40 R^2 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo tal está presente, es un grupo alcoxi, ariloxi, alquilariloxi o arilalquiloxi que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, con la condición de que si hay más de un grupo R^2 presente el número total de átomos de carbono en los restos alquilo de los grupos R^2 es como mucho 40,

más preferentemente:

45 R^2 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo tal está presente, es un C_1- a C_{10} -alcoxi lineal o ramificado, todavía más preferentemente un C_1- a C_8 -alcoxi, todavía más preferentemente un C_1- a C_4 -alcoxi, y lo más preferido es un grupo metoxi, etoxi, propoxi o 1-butoxi.

50 Los restos alquilo de R^1 y R^2 pueden ser lineales o ramificados.

R^1 y R^2 pueden comprender sustituyentes heteroátomo, no obstante, preferentemente R^1 y R^2 están libres de cualquier sustituyente heteroátomo.

55 Preferentemente, en la fórmula (I) $X = 1$

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

Además, preferentemente en la fórmula (I) $z = 0$.

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

Los compuestos que contienen silicio preferidos son también aquellos compuestos que son combinaciones de cualquiera de las formas de realización preferidas mencionadas arriba para cualquiera de los parámetros de la fórmula (I).

En una forma de realización especialmente preferida, el compuesto que contienen silicio comprende, más preferentemente consiste de, hexadecil trimetoxisilano.

La cantidad de compuesto que contiene silicio en la composición poliolefínica es preferentemente del 0,001 al 5% en peso de la composición total, más preferentemente del 0,01 al 2,5% en peso de la composición total y lo más preferido del 0,5 al 1,5% en peso de la composición total.

Se sabe que entrecruzar poliolefinas por medio de aditivos mejora las propiedades de la poliolefina tales como resistencia mecánica y resistencia química al calor. El entrecruzado se puede realizar por condensación de los grupos silanol contenidos en la poliolefina que pueden ser obtenidos por hidrólisis de los grupos silano. Un compuesto silano puede introducirse como un grupo entrecruzable por ejemplo injertando el compuesto silano sobre una poliolefina o por copolimerización de monómeros de olefina y monómeros que contienen el grupo silano. Tales técnicas se conocen por ejemplo de 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 el entrecruzado de dichas poliolefinas, se debe usar un catalizador de condensación de silanol. Los catalizadores convencionales son por ejemplo compuestos orgánicos de estaño tales como dibutil-dilaureato de estaño (DBTDL). Se sabe además que el proceso de entrecruzado se realiza de forma ventajosa en presencia de catalizadores ácidos de condensación de silanol. En contraste con los catalizadores orgánicos de estaño convencionales los catalizadores ácidos permiten que el entrecruzado tenga lugar rápidamente ya a temperatura ambiente. Tales catalizadores ácidos de condensación de silanol se dan a conocer por ejemplo en WO 95/17463. Los contenidos de este documento están adjuntados aquí por referencia.

En una forma de realización preferida de la invención, la composición poliolefínica en la cual el compuesto que contiene silicio descrito arriba se usa como un inhibidor de corrosión comprende una poliolefina entrecruzable con grupos silano hidrolizables. El ácido de Brønsted presente en la composición se usa entonces como catalizador de condensación de silanol.

En esta forma de realización el compuesto que contiene silicio, preferentemente, es compatible con la composición en tanto que, cuando ha estado presente en la composición en una cantidad inicial correspondiente a 0,060 mol de grupos hidrolizables por 1.000 g de composición, tras almacenamiento a 60°C durante 74 h en aire aún está presente en la composición al menos en una cantidad correspondiente a 0,035 mol de grupos hidrolizables por 1.000 g de composición.

Los ácidos de Brønsted pueden comprender ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, ácido esteárico, ácido acético, ácido sulfónico y ácidos alcanóicos como ácido dodecanoico, o un precursor de cualquiera de los compuestos mencionados.

Preferentemente, el ácido de Brønsted es un ácido sulfónico, más preferentemente un ácido sulfónico orgánico.

Todavía más preferentemente, el ácido de Brønsted es un ácido sulfónico orgánico que comprende 10 átomos de C o más, más preferentemente 12 átomos de C o más, y lo más preferido de 14 átomos de C o más, el ácido sulfónico además comprende al menos un grupo aromático que puede ser por ejemplo un grupo benceno, naftaleno, fenantreno o antraceno. En el ácido sulfónico orgánico, uno, dos o más grupos de ácido sulfónico pueden estar presentes, y el/los grupo(s) de ácido sulfónico puede(n) bien estar unido(s) a un grupo no aromático, o bien, preferentemente aromático, del ácido sulfónico orgánico.

Además preferido, el ácido sulfónico orgánico aromático comprende el elemento estructural:



siendo Ar un grupo arilo que puede ser sustituido o no sustituido, y x siendo al menos 1.

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

5

Preferentemente, Ar es un grupo arilo que está sustituido con al menos un grupo C₄- a C₃₀-hidrocarbilo, más preferentemente un grupo C₄- a C₃₀-alquilo.

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

10

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

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

15

En una forma de realización preferida, Ar es un grupo arilo sustituido por hidrocarbilo y el compuesto total contiene de 14 a 28 átomos de carbono, y todavía se prefiere más, el grupo Ar es un anillo benceno o naftaleno sustituido por hidrocarbilo, el radical o los radicales hidrocarbilo contienen de 8 a 20 átomos de carbono en caso del benceno y de 4 a 18 átomos en el caso del naftaleno.

20

Todavía se prefiere más que el radical hidrocarbilo sea un sustituyente alquilo que tenga de 10 a 18 átomos de carbono y todavía se prefiere más que el sustituyente alquilo contenga 12 átomos de carbono y se escoja entre dodecilo y tetrapropilo. Debido a la disponibilidad comercial el más preferido como grupo arilo es un grupo benceno sustituido con un sustituyente alquilo que contiene 12 átomos de carbono.

25

Los compuestos más preferidos actualmente son ácido dodecilbenceno sulfónico y ácido tetrapropilbenceno sulfónico.

El catalizador de condensación de silicio puede ser también el precursor del compuesto ácido sulfónico, incluyendo todas sus formas de realización preferidas mencionadas, es decir un compuesto que es convertido por hidrólisis en tal compuesto. Tal precursor es por ejemplo el ácido anhídrido de un compuesto ácido sulfónico, o un ácido sulfónico que ha sido provisto de un grupo protector hidrolizable, como por ejemplo un grupo acetilo, que puede ser quitado mediante hidrólisis.

30

En una segunda forma de realización preferida, el catalizador ácido sulfónico se escoge entre aquellos descritos en EP 1 309 631 y EP 1 309 632, a saber

35

a) un compuesto escogido del grupo de

40

(i) un ácido alquil-naftalen-monosulfónico sustituido con 1 a 4 grupos alquilo en donde cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 átomos de carbono con cada grupo alquilo siendo el mismo o diferente y en donde el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el rango de 20 a 80 carbonos;

(ii) un ácido arilalquil-sulfónico en donde el arilo es fenilo o naftilo y está sustituido con 1 a 4 grupos alquilo en donde cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 carbonos con cada grupo alquilo siendo el mismo o diferente y en donde el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el rango de 12 a 80;

(iii) un derivado de (i) o (ii) escogido del grupo compuesto por un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado por epoxi y una sal amina de los mismos, que es hidrolizable al ácido alquil-naftalen-monosulfónico o ácido arilalquil-sulfónico correspondiente;

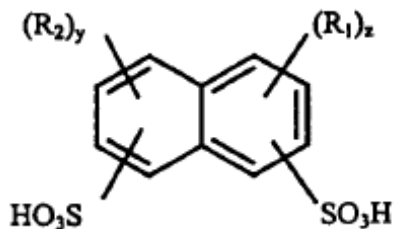
50

(iv) una sal metálica de (i) o (ii) en donde el ion metálico es escogido del grupo compuesto por cobre, aluminio, estaño y zinc; y

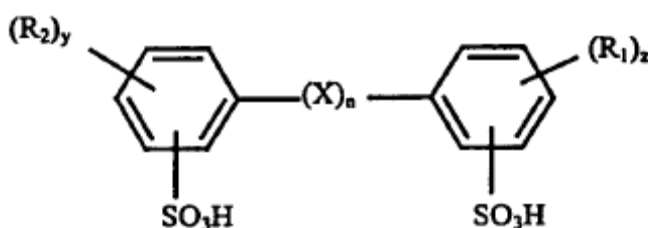
55

b) un compuesto escogido del grupo de

(i) un ácido aril-disulfónico alquilado escogido del grupo que se basa en la estructura (III):



y la estructura (IV):



5

en donde cada uno de los R₁ y R₂ es el mismo o diferente y es un grupo alquilo lineal o ramificado con 6 a 16 carbonos, y es 0 a 3, z es 0 a 3 con la condición de que y + z es 1 a 4, n es 0 a 3, X es un resto bivalente escogido del grupo que consta de -C(R₃)(R₄)-, en donde cada uno de los R₃ y R₄ es H o independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 carbonos y n es 1; -C(=O)-, en donde n es 1; -S-, en donde n es 1 a 3 y -S(O)₂-, en donde n es 1; y

10

(ii) un derivado de (i) escogido del grupo compuesto por los anhídros, ésteres, ésteres de ácido sulfónico bloqueados por epoxi, acetilados, y sales aminas de los mismos, que es hidrolizable al ácido aril-disulfónico alquilado

15

junto con todas las formas de realización preferidas de aquellos ácidos sulfónicos como descritas en las Patentes Europeas mencionadas.

Preferentemente, en la composición poliolefínica el catalizador de condensación de silanol está presente en una cantidad del 0,0001 al 6% en peso, o más preferentemente del 0,001 al 2% en peso, y lo más preferido del 0,02 al 0,5% en peso.

20

Preferentemente, la poliolefina entrecruzable comprende, todavía más preferentemente, consiste en un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables.

25

Los grupos silano hidrolizables pueden ser introducidos en la poliolefina mediante copolimerización de por ejemplo monómeros de etileno con comonómeros que contienen grupos silano o mediante injerto, es decir, mediante modificación química del polímero por adición de grupos silano generalmente en reacción de radical. Ambas técnicas son bien conocidas en el oficio.

30

Preferentemente, el grupo silano que contiene poliolefina ha sido obtenido por copolimerización. En el caso de poliolefinas, preferentemente polietileno, la copolimerización se lleva preferentemente a cabo con un compuesto silano insaturado representado por la fórmula

35



en donde

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

40

R² es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

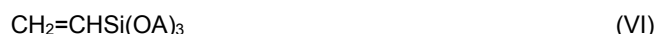
Y que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y

q es 0, 1 ó 2.

5

Ejemplos especiales de los compuestos silano insaturados son aquellos en donde R¹ es un grupo vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gama-(met)acriloxi propilo; Y es un grupo metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o alquil- o arilamino; y R², si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

10 Un compuesto silano insaturado preferido está representado por la fórmula



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

15

Los compuestos más preferidos son vinil-trimetoxisilano, vinil-bis-metoxi-etoxisilano, vinil-trietoxisilano, gama-(met)acril-propil-trimetoxisilano, gama-(met)acril-oxipropil-trietoxisilano, y vinil-triacetoxisilano.

La copolimerización de la olefina, por ejemplo etileno, y del compuesto silano insaturado puede llevarse a cabo bajo cualquier condición adecuada que resulte en la copolimerización de los dos monómeros.

20

Además, la copolimerización puede ser ejecutada es la presencia de uno o más comonómeros diferentes que pueden ser copolimerizados con los dos monómeros. Tales comonómeros incluyen (a) ésteres de vinil-carboxilato, 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 éter metilvinílico y éter vinil-fenílico, y (g) compuestos aromáticos de vinilo, tales como estireno y alfa-etil-estireno.

25

Entre estos comonómeros, los ésteres vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen 1-4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, y (met)acrilato de alcoholes que tienen 1-4 átomos de carbono, tales como metil(met)acrilato son preferidos.

Comonómeros especialmente preferidos son butilacrilato, etilacrilato y metilacrilato.

35

Dos o más de dichos compuestos olefínicamente insaturados pueden ser usados en combinación. El término "ácido (met)acrílico" pretende abarcar ambos el ácido acrílico y el ácido metacrílico. El contenido de comonómero del copolímero puede llegar al 70% en peso del copolímero, preferentemente entre el 0,5 y el 35% en peso, lo más preferido entre el 1 y el 30% en peso.

40

Si se usa un polímero de injerto, éste puede haber sido producido por ejemplo por cualquiera de los dos métodos descritos en US 3.646.155 y US 4.117.195, respectivamente.

La poliolefina que contiene el grupo silano contiene preferentemente del 0,001 al 15% en peso del compuesto silano, más preferentemente del 0,01 al 5% en peso, lo más preferido del 0,1 al 2% en peso.

45

La composición polimérica puede contener además varios aditivos, tales como termoplásticos miscibles, antioxidantes, más estabilizantes, lubricantes, estabilizantes, colorantes y agentes espumantes.

Se usa un antioxidante, preferentemente un compuesto o una mezcla de tales compuestos, que es neutro o ácido, debe comprender un grupo fenol estéricamente impedido o grupos sulfuro alifáticos. Tales compuestos se dan a conocer en EP 1 254 923 como antioxidantes particularmente adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables que están entrecruzados con un catalizador de condensación de silanol, en particular un condensador ácido de condensación de silanol. Otros antioxidantes preferidos se dan a conocer en WO2005003199A1.

55

Preferentemente, el antioxidante está presente en la composición en una cantidad del 0,01 al 3% en peso, más preferentemente del 0,05 al 2% en peso, y lo más preferido del 0,08 al 1,5% en peso.

El catalizador de condensación de silanol se añade normalmente a la poliolefina que contiene el grupo silano por combinación del polímero con una llamada mezcla maestra, en la cual el catalizador, y opcionalmente más aditivos están contenidos en una matriz polimérica, por ejemplo poliolefina, en forma concentrada.

5 El catalizador de condensación de silanol y el compuesto que contiene silicio son añadidos preferentemente a la poliolefina que contiene el grupo silano por combinación de una mezcla maestra, que contiene el catalizador de condensación de silanol y el compuesto que contiene silicio en una matriz polimérica en forma concentrada, con la poliolefina que contiene el grupo silano.

10 El polímero de la matriz es preferiblemente una poliolefina, más preferentemente un polietileno, que puede ser un homo- o copolímero de etileno, por ejemplo polietileno de baja densidad, o copolímero polietileno-metil-etil-butil-acrilato que contiene 1 a 50% en peso del acrilato, y mezclas de ellos.

Como se ha dicho, en la mezcla maestra los compuestos a ser añadidos a la poliolefina que contiene el grupo silano
15 están contenidos en forma concentrada, es decir, en una cantidad mucho mayor que en la composición final.

La mezcla maestra comprende preferentemente el catalizador de condensación de silanol en una cantidad del 0,3 al 6% en peso, más preferentemente del 0,7 al 3.5% en peso.

20 El compuesto que contiene silicio está preferentemente presente en la mezcla maestra en una cantidad del 1 al 20% en peso, más preferentemente del 2 al 10% en peso.

La mezcla maestra es procesada preferentemente con el polímero que contiene el grupo silano en una cantidad del 1 al 10% en peso, más preferentemente del 2 al 8% en peso.

25 La combinación puede ser realizada por cualquier proceso de combinación, incluyendo la extrusión del producto final mediante un husillo de extrusión o una amasadora.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar en detalle la presente invención.

30

Ejemplos

1. Métodos de medición

35 a) Tasa de fluidez

La tasa de fluidez (MFR) está determinada según ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la fluidez, y por lo tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alta es la tasa de fluidez, más baja es la viscosidad del polímero. La MFR se determina a 190°C y puede determinarse a diferentes cargas como 2,16 kg
40 (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

2. Composiciones producidas

a) Mezclas maestras

45

Las mezclas maestras fueron producidas comprendiendo:

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

50

- un catalizador de condensación de silanol: se ha usado el ácido dodecilbenceno sulfónico lineal (DDBSA); o dibutil-dilaureato de estaño (DBTL) como catalizador convencional de condensación de silanol;

- un compuesto que contiene silicio: hexadecil trimetoxisilano (HDTMS),

55

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

Los componentes fueron usados en las mezclas maestras en las cantidades indicadas en la Tabla 1 (% en peso). La

combinación de las mezclas maestras fue realizada empleando una amasadora de Brabender (cámara pequeña, 47 cm³), y placas de 3 mm de grosor fueron moldeadas por compresión a 180°C.

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
Matriz	88,5	92,5
Ácido sulfónico	1,5	1,5
DBTL	-	-
HDTMS	4	-
Antioxidante	6	6

5

b) Composiciones

Las mezclas maestras de la Tabla 1 fueron procesadas en una cantidad de 5% en peso con 95% en peso de un polietileno que contiene un grupo silano con una densidad de 923 kg/m³, una MFR₂ de 0,9 g/10 min y un contenido en copolímero de silano del 1,3% en peso en una cinta extrusora de Brabender.

10

c) Comportamiento corrosivo en el extrusor

En el paso del procesamiento en la cinta extrusora mencionada arriba, se midió el comportamiento corrosivo. En la cinta extrusora antes del molde de cinta adhesiva, se instaló un molde especial hecho de acero blando (Ovako 550 ≈ Fc 52) para comprobar la corrosión. El cilindro en la extrusión estaba hecho de acero nitrurado y la superficie del tornillo estaba cromada. La producción se mantuvo baja para conseguir un tiempo de residencia lo más largo posible. Tras 100 h de funcionamiento se purgó el extrusor. Se realizaron las siguientes observaciones.

15

20 Cuando se usa una mezcla maestra del Ejemplo 1, el canal del molde estaba teñido homogéneamente de color amarillo-marrón. La superficie del metal fue analizada mediante microscopía. Se observó que no había tenido lugar corrosión. El molde fue purgado otras 100 h con una resina de limpieza convencional. Tras 100 h se observaron varios puntos de corrosión.

25 La conclusión es que no se encontró corrosión tras 100 h de funcionamiento con la composición de la invención. El molde se hizo a propósito de acero más propenso a la corrosión que tipos normales de acero usados en extrusiones para acelerar la prueba.

30 En contraste, si la composición del Ejemplo Comparativo 1 se procesa de la misma forma, tiene lugar una corrosión considerable tras las primeras 100 h.

d) Pérdida de peso debido a la corrosión

La pérdida de peso del acero en ácido metacrílico (MAA) que contiene 620 ppm de agua ha sido comprobada con diferentes cantidades de HDTMS. La Figura 1 muestra los resultados. Si no se añade HDTMS, tiene lugar una pérdida considerable de peso de hasta el 14% en peso tras 100 días. La adición de HDTMS en este punto para repentinamente la pérdida de peso, es decir, la corrosión del acero. Si se añade un 2% en peso de HDTMS, la pérdida de peso no es tan grande como sin HDTMS. Además, si se emplean 5% en peso o 10% en peso, el efecto es casi el mismo, a saber la pérdida de peso es muy pequeña o ni siquiera se observa. Por ello, estos Ejemplos demuestran que 5% en peso de HDTMS impiden la corrosión del acero.

40

Debería tenerse en cuenta que se utilizaron 620 ppm de agua en este ejemplo. Es un nivel extremadamente alto de agua. Típicamente niveles de agua de 100-500 ppm son comunes en estas aplicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto que contiene silicio como inhibidor de corrosión en una composición poliolefínica que comprende un ácido de Brönsted, en donde el compuesto que contiene silicio tiene una estructura correspondiente a la fórmula



en donde

10

R^1 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo tal está presente, es un residuo hidrocarbilo monofuncional o, si $m=2$, bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

15 R^2 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo tal está presente, es un residuo hidrocarbilo que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^3 , es $-R^4SiR^pR^q$, en donde

20

p es 0 a 3,
 q es 0 a 3,
 con la condición de que $p + q$ es 3, y

25 R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ donde r y t son independientemente 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico bifuncional escogido entre $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-NR^1-$ o $-PR^1-$, donde R^1 y R^2 son como previamente definidos; y

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

y $m = 1$ ó 2.

30

2. Uso según a la reivindicación 1, en donde en la fórmula para el compuesto que contiene silicio:

35 R^1 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo tal está presente, es un grupo alquilo, arilalquilo, alquilarilo o arilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, con la condición de que si hay más de un grupo R^1 presente el número total de átomos de carbono de los grupos R^1 es como mucho 60; y

40 R^2 , que puede ser el mismo o diferente si más de un grupo así está presente, es un grupo alcoxi, ariloxi, alquilariloxi o arilalquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono con la condición de que si hay más de un grupo R^2 presente el número total de átomos de carbono en los restos alquilo de los grupos R^2 es como mucho 40.

40

3. Uso según la reivindicación 1 ó 2 en donde en la fórmula para el compuesto que contiene silicio:

R^1 es un grupo C_6- a C_{22} -alquilo lineal o ramificado.

45 4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde en la fórmula para el compuesto que contiene silicio:

R^2 es un grupo C_1- a C_{10} -alcoxi lineal o ramificado.

50 5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde en la fórmula para el compuesto que contiene silicio:

$$x = 1, y = 3, z = 0, y m = 1.$$

55 6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el compuesto que contiene silicio comprende hexadecil trimetoxisilano.

7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la cantidad del compuesto que contiene silicio es del 0,001 al 5% en peso del total de la composición.

