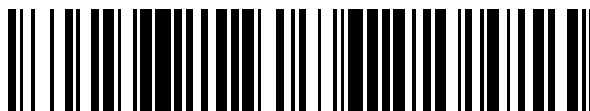


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 415**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/5415 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06011134 .1**

96 Fecha de presentación: **30.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1862501**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.12.2007**

54 Título: **UN COMPUESTO QUE CONTIENE SILICIO COMO AYUDA DE PROCESAMIENTO PARA COMPOSICIONES DE POLIOLEFINAS QUE COMPRENDEN POLIOLEFINAS ENTRECRUZABLES CON GRUPOS SILANO HIDROLIZABLES.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

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

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

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 374 415 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 ayuda de procesamiento para composiciones de poliolefinas que comprenden poliolefinas entrecruzables con grupos silano hidrolizables

La presente invención se refiere al uso de un compuesto que contiene silicio como ayuda de procesamiento en la preparación de composiciones de poliolefinas que comprenden una poliolefina entrecruzable con grupos silano hidrolizables.

Las composiciones de poliolefinas con frecuencia comprenden varios componentes poliméricos, como por ejemplo resinas de poliolefinas con diferentes propiedades, tales como diferentes pesos moleculares o diferente contenido de comonómeros. Además, habitualmente están presentes en una composición de poliolefinas aditivos orgánicos y/o inorgánicos tales como estabilizadores. La naturaleza y cantidad de estas resinas de poliolefinas y estos aditivos dependen del uso particular para el que se diseña una composición de poliolefinas.

Para obtener un producto final homogéneo, es importante que se obtenga una mezcla muy buena de los componentes de la composición de poliolefinas, incluyendo una dispersión muy buena de los aditivos en la matriz polimérica. Además, también se desea un alto rendimiento en el paso de procesamiento, por ejemplo, una gran producción de un extrusor en el que se extruye la composición.

Cuando se compone la composición de poliolefinas, por ejemplo, mediante extrusión, se sabe que el mezclado, y por tanto la dispersión de los aditivos, se puede mejorar mediante la mayor aportación de energía al extrusor. Por supuesto, también una producción mayor del extrusor requiere mayor aportación de energía en el extrusor. Sin embargo, debido al aumento de temperatura de la composición de poliolefina creada mediante fricción la cantidad de aportación de energía y por tanto la producción del extrusor está limitada, puesto que habitualmente la composición de poliolefina empieza a degradarse a una temperatura de aproximadamente 200°C. Por tanto, sería deseable tener una composición de poliolefina que permita una mayor aportación de energía en un extrusor y por tanto mayor producción del extrusor a temperaturas más bajas lo que evitaría así la degradación de la poliolefina.

Además, para evitar la degradación de la poliolefina tanto como sea posible y para maximizar la producción del extrusor, también es deseable que la composición permanezca en el extrusor el menor tiempo posible, es decir, es deseable disminuir el tiempo de retención en el extrusor.

Por último, para muchas aplicaciones, tales como capas semiconductoras en cables de media y alta tensión, se requiere una gran calidad de superficie, incluyendo uniformidad de superficie, de la composición de poliolefina extruida.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una ayuda de procesamiento para su uso en composiciones de poliolefinas, que comprenden una poliolefina entrecruzable con grupos silano hidrolizables, lo que mejora de esta manera las propiedades de procesamiento de las composiciones de poliolefinas, y en particular producen temperatura de extrusión más baja y mayor producción al extruir, tiempo de retención disminuido en el extrusor y calidad de superficie mejorada después de la extrusión.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que los objetos anteriores se pueden alcanzar usando un compuesto que contiene silicio como ayuda de procesamiento en la mezcla para dichas composiciones de poliolefinas.

Por tanto, la presente invención proporciona el uso de un compuesto que contiene silicio como ayuda de procesamiento en la preparación de una composición de poliolefina, que comprende una poliolefina entrecruzable con grupos silano hidrolizables, en donde el compuesto que contiene silicio tiene una estructura según la fórmula



en donde

R^1 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un residuo hidrocarbilo monofuncional o, si $m = 2$, es uno bifuncional, que comprende desde 1 hasta 100 átomos de carbono;

R^2 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un residuo hidrocarbilo que comprende de 1 hasta 100 átomos de carbono;

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

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

q es de 0 a 3, preferiblemente de 1 a 3,

siempre que $p + q$ sea 3, y

R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ donde r y t son independientemente de 1 a 3, s es 0 o 1 e Y es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado de $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-NR^1-$ o $-PR^1-$, donde R^1 y R^2 son como se han definido previamente; y

x es de 0 a 3, y es de 1 a 4, z es 0 o 1, siempre que $x + y + z = 4$;

y $m = 1$ o 2 .

El uso según la invención produce un comportamiento de procesamiento mejorado de la composición de poliolefina de la invención ya que permite, por ejemplo, la extrusión de una composición de poliolefina a una temperatura significativamente disminuida y, al mismo tiempo, con muy buena dispersión y alta producción. Por tanto, son posibles campañas de producción mucho más largas.

Aún más, la composición después de componer tiene una calidad de superficie muy buena, por ejemplo, uniformidad de superficie y bajo contenido en geles. En particular, la alta calidad de superficie se obtiene también inmediatamente al componer el nuevo material de la composición, después de que se haya parado la unidad de composición durante un cierto tiempo, por ejemplo, para el cambio de una herramienta.

En particular, la ayuda de procesamiento de la invención disminuye la retención de la composición de poliolefina de la invención en la unidad de composición. Componer incluye todas las formas de composiciones de poliolefinas mezcladas por fusión, incluyendo la producción de pellas o artículos finales.

La combinación de la composición de poliolefina preferiblemente se hace mediante extrusión.

Preferiblemente, el compuesto que contiene silicio tiene una gran compatibilidad con la composición polimérica 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 no se volatiliza de la composición. La compatibilidad del compuesto que contiene silicio se puede ajustar mediante la selección apropiada de, especialmente, el grupo R^1 , que se debe elegir lo suficientemente grande y no polar.

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

R^1 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un grupo alquilo, arilalquilo, alquilarilo o arilo que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, siempre que si está presente más de un grupo R^1 el número total de átomos de carbono de los grupos R^1 es como mucho 60,

y más preferiblemente,

R^1 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un grupo alquilo de C_6 a C_{22} lineal o ramificado, aún más preferiblemente es un grupo alquilo de C_8 a C_{20} .

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

R^2 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un grupo alcoxi, ariloxi, alquilariloxi o arilalquilo, que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, siempre que si está presente más de un grupo R^2 el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo de los grupos R^2 es como mucho 40,

más preferiblemente:

R^2 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un alcoxi de C_1 a C_{10} lineal o ramificado, aún más preferiblemente es un alcoxi de C_1 a C_8 , aún más preferiblemente es un alcoxi de C_1 a C_4 , y lo más preferiblemente es un grupo metoxi, etoxi, propoxi o 1-butoxi.

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

R^1 y R^2 pueden comprender sustituyentes heteroatómicos, sin embargo, preferiblemente, R^1 y R^2 están libres de cualquier sustituyente heteroatómico.

Preferiblemente, en la fórmula (I) $x = 1$.

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

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

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

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

En una forma de realización particularmente preferida, el compuesto que contiene silicio comprende, más preferiblemente consiste en, hexadecil trimetoxi silano.

La cantidad del compuesto que contiene silicio en la composición de poliolefinas preferiblemente es desde el 0,001 hasta el 5% en peso de la composición total, más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 2,5% en peso de la composición total y lo más preferiblemente desde el 0,5 hasta el 1,5% en peso de la composición total.

Se sabe que el entrecruzamiento de poliolefinas por medio de aditivos como este mejora las propiedades de la poliolefina tal como la resistencia mecánica y la resistencia química al calor. El entrecruzamiento se puede realizar por condensación de grupos silanol contenidos en la poliolefina que se pueden obtener por hidrólisis de los grupos silano. Se puede introducir un compuesto silano como un grupo entrecruzable, por ejemplo, mediante injerto del compuesto silano en una poliolefina, o mediante copolimerización de los monómeros de olefina y monómeros que contienen grupos silano. Tales técnicas se conocen, por ejemplo, de los documentos 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 entrecruzamiento de tales poliolefinas, se debe usar un catalizador de condensación de silanol. Los catalizadores convencionales son, por ejemplo, compuestos de estaño-orgánicos tales como dilaurato de dibutilo y estaño (DBTDL). Se sabe además que el proceso de entrecruzamiento se lleva a cabo de forma ventajosa en presencia de catalizadores de condensación de silanol ácidos. En contraste con los catalizadores de estaño-orgánicos convencionales, los catalizadores ácidos permiten que el entrecruzamiento tenga lugar rápidamente ya a temperatura ambiente. Tales catalizadores de condensación de silanol ácidos se divulgan, por ejemplo, en el documento WO 95/17463. El contenido de este documento se adjunta en el presente documento mediante referencia.

La composición de poliolefina de la invención para la que se usa el compuesto que contiene silicio descrito anteriormente como una ayuda de procesamiento comprende una poliolefina entrecruzable con grupos silano hidrolizables y preferiblemente comprende además un catalizador de condensación de silanol.

Se ha determinado que tales composiciones en el extrusor se comportan de forma muy similar a un material termoplástico al extruir, es decir, virtualmente no hay caída en el índice de fluidez al extruir, y el tiempo de retención en el extrusor disminuye de forma significativa, cuando el compuesto que contiene silicio como se ha descrito anteriormente se usa como ayuda de procesamiento. Esto demuestra de nuevo el excelente impacto sobre las propiedades de procesamiento de la composición producido por el compuesto que contiene silicio.

El uso del compuesto que contiene silicio según la invención, por tanto, tiene tanto un efecto interno, por ejemplo, buena mezcla y dispersión en la composición de poliolefina, como un efecto externo, es decir, funciona como ayuda de procesamiento entre el extrusor y la fusión de polímero. El efecto externo es el asunto principal.

En la forma de realización preferida mencionada anteriormente, el catalizador de condensación de silanol de la composición de poliolefina preferiblemente es un ácido de Brönsted, es decir, es una sustancia que actúa como un donante de protones.

Más en particular, el compuesto que contiene silicio, preferiblemente, es compatible con la composición en tanto que, cuando ha estado presente en la composición en una cantidad inicial correspondiente a 0,060 moles de grupos hidrolizables por 1000 g de composición, después de un almacenamiento a 60°C durante 74 horas al aire aún está presente en la composición al menos en una cantidad correspondiente a 0,035 moles de grupos hidrolizables por 1000 g de composición. Los ácidos de Brönsted 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.

Preferiblemente, el ácido de Brönsted es un ácido sulfónico, más preferiblemente un ácido sulfónico orgánico.

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

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



(II)

siendo Ar un grupo arilo que puede estar sustituido o sin sustituir y x es al menos 1.

El catalizador de condensación de silanol ácido sulfónico aromático orgánico 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 sí a través de un grupo puente tal como un grupo alquileo.

Preferiblemente, Ar es un grupo arilo que está sustituido con al menos un grupo hidrocarbilo de C_4 a C_{30} , más preferiblemente un grupo alquilo de C_4 a C_{30} .

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

Preferiblemente, en la fórmula (II) x es 1, 2 o 3, y más preferiblemente x es 1 o 2.

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

En una forma de realización preferida, Ar es un grupo arilo sustituido con hidrocarbilo y el compuesto total contiene de 14 a 28 átomos de carbono, y aún más preferido, el grupo Ar es un anillo de benceno o naftaleno sustituido con hidrocarbilo, el radical o radicales hidrocarbilo contiene(n) de 8 a 20 átomos de carbono en el caso del benceno y de 4 a 18 átomos en el caso de naftaleno.

Se prefiere además que el radical hidrocarbilo sea un sustituyente alquilo que tiene de 10 a 18 átomos de carbono y aún más preferido que el sustituyente alquilo contenga 12 átomos de carbono y se selecciona de dodecilo y tetrapropilo. Debido a la disponibilidad comercial es más preferido que el grupo arilo sea un grupo benceno sustituido con un sustituyente alquilo que contenga 12 átomos de carbono.

Los compuestos actualmente más preferidos son ácido docecil benceno sulfónico y ácido tetrapropil benceno sulfónico.

El catalizador de condensación de silanol también puede ser un precursor del compuesto ácido sulfónico, incluyendo todas sus formas de realización preferidas mencionadas, es decir, un compuesto que se convierte mediante hidrólisis en tal compuesto. Tal precursor es, por ejemplo, el anhídrido ácido de un compuesto ácido sulfónico o un ácido sulfónico al que se ha suministrado un grupo protector hidrolizable, como por ejemplo, un grupo acetilo, que se puede eliminar mediante hidrólisis.

En una segunda forma de realización preferida, el catalizador ácido sulfónico se selecciona de los descritos en los documentos EP 1 309 631 y EP 1 309 632, es decir,

a) un compuesto seleccionado del grupo de

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

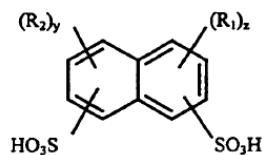
(ii) un ácido arilalquil sulfónico en donde el arilo es fenilo o naftilo y está sustituido con de 1 a 4 grupos alquilo, en donde cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con de 5 a 40 átomos de carbono siendo cada grupo alquilo igual o diferente y en donde el número total de carbonos en los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

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

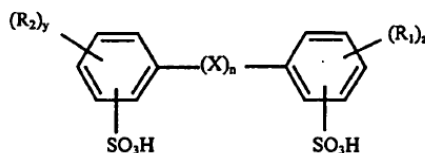
(iv) una sal metálica de (i) o (ii) en donde el ión metálico se selecciona del grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y zinc; y

b) un compuesto seleccionado del grupo de

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



y la estructura (IV):



en donde cada uno de R_1 y R_2 es igual o diferente y es un grupo alquilo lineal o ramificado con de 6 a 16 carbonos, y es de 0 a 3, z es de 0 a 3 siempre que $y + z$ sea de 1 a 4, n es de 0 a 3, X es un grupo divalente seleccionado del grupo que consiste en $-C(R_3)(R_4)-$, en donde cada uno de R_3 y R_4 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 de 1 a 3 y $-S(O)_2-$, en donde n es 1; y

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

junto con todas las formas de realización preferidas de esos ácidos sulfónicos como se describen en las patentes europeas mencionadas.

Preferiblemente, en la composición de poliolefina el catalizador de condensación de silanol está presente en una cantidad desde el 0,0001 hasta el 6% en peso, más preferiblemente desde el 0,001 hasta el 2% en peso, y lo más preferiblemente desde el 0,02 hasta el 0,5% en peso.

Preferiblemente, la poliolefina entrecruzable comprende, aún más preferiblemente consiste en, un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables.

Los grupos silano hidrolizables se pueden introducir 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, principalmente en una reacción de radicales. Ambos métodos se conocen bien en la técnica.

Preferiblemente, la poliolefina que contiene grupos silano se ha obtenido mediante copolimerización. En el caso de poliolefinas, preferiblemente polietileno, la copolimerización se lleva a cabo preferiblemente con un compuesto silano insaturado representado por la fórmula



en donde

R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado,

R^2 es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

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

q es 0, 1 o 2.

Ejemplos especiales de compuestos de silano insaturados son esos en donde R^1 es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxi propilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquil- o arilamino; y R^2 , si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Un compuesto silano insaturado preferido está representado por la fórmula



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

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

La copolimerización de la olefina, por ejemplo, etileno, y el compuesto silano insaturado se puede llevar a cabo en cualquier condición adecuada que produzca la copolimerización de los dos monómeros.

Además, la copolimerización se puede realizar en presencia de uno o más de otros comonómeros que se pueden copolimerizar con los dos monómeros. Tales comonómeros incluyen (a) ésteres 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 (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)acrilato de butilo, (d) ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, (e) derivados del 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 aromáticos de vinilo, tales como estireno y alfa-etil estireno.

Entre estos comonómeros, se prefieren los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1-4 átomos de carbono, tal como acetato de vinilo, y (met)acrilato de alcoholes que tienen de 1-4 átomos de carbono, tal como (met)acrilato de metilo.

Comonómeros especialmente preferidos son acetato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo.

Se pueden usar en combinación dos o más de tales compuestos olefinicamente insaturados. El término "ácido (met)acrílico" se pretende que abarque tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico. El contenido en comonómeros del copolímero puede ascender al 70% en peso del copolímero, preferiblemente aproximadamente desde el 0,5 hasta el 35% en peso, lo más preferiblemente aproximadamente desde el 1 hasta el 30% en peso.

Si se usa un polímero injertado, este se puede haber producido, por ejemplo, mediante cualquiera de los dos métodos descritos en los documentos US 3.646.155 y US 4.117.195, respectivamente.

La poliolefina que contiene grupos silano preferiblemente contiene desde el 0,001 hasta el 15% en peso del compuesto de silano, más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 5% en peso, lo más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 2% en peso.

Tal composición de poliolefina cuando se extruye junto con el compuesto que contiene silicio descrito anteriormente como una ayuda de procesamiento muestra comportamiento casi termoplástico. Esto significa, entre otros, que el índice de fluidez de la composición no cae significativamente al extruir incluso a temperaturas comparativamente altas.

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

Además, se prefiere que el MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de la composición cuando se extruye a cualquier temperatura en el intervalo de 140 a 240°C sea el 90% o más, más preferiblemente el 95% o más, del MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de la misma composición extruida sin catalizador de condensación de silanol.

La composición de polímero puede contener además varios aditivos, tal como termoplásticos miscibles, antioxidantes, estabilizadores adicionales, lubricantes, rellenos, agentes colorantes y agentes espumantes.

Como antioxidante, preferiblemente se usa un compuesto, o una mezcla de tales compuestos, que sea neutro o ácido, debe comprender un grupo fenol con impedimento estérico o grupos de azufre alifáticos. En el documento EP 1 254 923 se divulga que tales compuestos son antioxidantes particularmente adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables que se entrecruzan con un catalizador de condensación de silanol, en particular un catalizador de condensación de silanol ácido. Otros antioxidantes preferidos se divulgan en el documento WO2005003199A1.

Preferiblemente, el antioxidante está presente en la composición en una cantidad desde el 0,01 hasta el 3% en peso, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 2% en peso, y lo más preferiblemente desde el 0,08 hasta el 1,5% en peso.

El catalizador de condensación de silanol habitualmente se añade a la poliolefina que contiene grupos silano mezclando el polímero con una denominada mezcla maestra, en la que el catalizador, y opcionalmente aditivos adicionales están contenidos en una matriz polimérica, por ejemplo, poliolefina, en forma concentrada.

El catalizador de condensación de silanol y el compuesto que contiene silicio preferiblemente se añaden a la poliolefina que contiene grupos silano mediante composición 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 los grupos silano.

5 La matriz polimérica preferiblemente es una poliolefina, más preferiblemente un polietileno, que puede ser un homopolímero de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad, o copolímero de polietileno-acrilato de metilo, etilo, butilo que contiene desde el 1 hasta el 50% del acrilato, y mezclas de los mismos.

10 Como se ha indicado, en la mezcla maestra los compuestos que se van a añadir a la poliolefina que contiene grupos silano están contenidos en forma concentrada, es decir, en una cantidad mucho mayor que en la composición final.

La mezcla maestra preferiblemente comprende el catalizador de condensación de silanol en una cantidad desde el 0,3 hasta el 6% en peso, más preferiblemente desde el 0,7 hasta el 3,5% en peso.

15 El compuesto que contiene silicio preferiblemente está presente en la mezcla maestra en una cantidad desde el 1 hasta el 20% en peso, más preferiblemente desde el 2 hasta el 10% en peso.

20 La mezcla maestra preferiblemente se procesa con el polímero que contiene grupos silano en una cantidad desde el 1 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 2 hasta el 8% en peso.

La composición se puede realizar mediante cualquier proceso de composición conocido, incluyendo la extrusión del producto final con un extrusor de husillo o una mezcladora.

25 La presente invención se refiere además a un proceso para mezclar una composición de poliolefina en donde la composición se mezcla en presencia de un compuesto que contiene silicio según cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente.

30 En una forma de realización particularmente preferida, la invención se refiere al uso de un compuesto que contiene silicio en cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente como una ayuda de procesamiento que reduce el tiempo de retención de una composición que comprende una poliolefina que comprende grupos silano hidrolizables y un ácido de Brönsted como un catalizador de condensación de silanol en el extrusor y/o reduce la temperatura de extrusión en la extrusión de dicha composición.

35 Por último, la invención también se refiere al uso de un compuesto que contiene silicio en cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente como un agente igualador de la superficie en una composición que comprende una poliolefina que comprende grupos silano hidrolizables y un ácido de Brönsted como un catalizador de condensación de silanol.

40 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

1. Métodos de medida

45 a) Índice de fluidez

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

2. Composiciones producidas

55 a) Mezclas maestras

Se produjeron mezclas maestras que comprendían:

- 60 - una resina matriz: un copolímero de etileno y acrilato de butilo con el 17% en peso de acrilato de butilo, una densidad de 924 kg/m³ y un MFR₂ de 7,0 g/10 min (OE6417 disponible de Borealis);
- un catalizador de condensación de silanol: se ha usado ácido docecilbenceno sulfónico (DDBSA) lineal; o dilaurato de dibutilo y estaño (DBTL) como catalizador de condensación de silanol convencional;
- 65 - un compuesto que contiene silicio: hexadecil trimetoxi silano (HDTMS),

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

Los componentes se usaron en las mezclas maestras en las cantidades indicadas en la tabla 1 (% en peso). La composición de las mezclas maestras se llevó a cabo usando una mezcladora 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

b) Composiciones

Las mezclas maestras de la tabla 1 se procesaron en una cantidad del 5% en peso con el 95% en peso de un polietileno que contiene grupos silano que tenía 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 mezcladora Brabender seguido por extrusión en cinta.

c) Tiempo de retención

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

Tabla 2:

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
T ₁	2 min 35 s	2 min 55 s
T ₂	3 min 55 s	5 min 30 s
Tiempo de retención (T ₂ - T ₁)	1 min 20 s	3 min 35 s

El ejemplo 1 según la invención tiene un tiempo de retención significativamente más corto respecto al ejemplo comparativo 1.

d) Índice de fluidez como función de la temperatura

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

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

El ejemplo 1 es según la invención. La comparación con el ejemplo comparativo 2 muestra que la composición según la invención se comporta como una resina termoplástica. Por tanto, no se produce entrecruzamiento en el extrusor, lo que se puede ver en el nivel constante de MFR₂₁. El ejemplo comparativo 3 muestra una composición que usa DBTL como un catalizador de condensación de silanol que contiene HDTMS que demuestra el comportamiento inferior como se puede ver en el MFR₂₁ disminuido. Por tanto, una combinación del catalizador de entrecruzamiento correcto y la ayuda de procesamiento según la invención da los mejores resultados.

e) Superficie de cinta

Las composiciones del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1, 2 y 3 se extruyeron en un extrusor de cinta Brabender con un troquel formador de cinta con una temperatura de fusión de 210°C durante 10 minutos. Se usó una compresión de 4:1 y el calor se ajustó a 160°C, 180°C y 210°C para las diferentes zonas del extrusor. Se usó refrigeración con agua en la zona de alimentación. La velocidad de rotación fue de 30 rpm. La extrusión tuvo lugar inicialmente durante 30 minutos.

Para simular tiempo para cambios de herramientas, el extrusor se paró durante el tiempo indicado en la tabla 4. El extrusor se inició luego otra vez y después de 30 minutos se recogió una muestra de cinta para inspección.

Las cintas recogidas se inspeccionaron visualmente y se valoró la calidad de la superficie según la cantidad de geles contados, la opacidad e irregularidades de la cinta. En la valoración, los números significan: 5 es bueno (la cinta no tiene geles, acabado perfecto, sin márgenes con forma irregular, fina y aspecto transparente), 3 es aceptable para usarse para la producción comercial (hay un número de geles pequeños, la cinta es de alguna manera opaca pero todavía los márgenes de la cinta son perfectos), y por debajo de 3 no es aceptable para uso comercial (hay una cantidad significativa de geles pequeños y/o algunos más grandes > 1mm).

Los resultados se dan en la tabla 4.

Tabla 4:

Tiempo de parada del extrusor (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

El ejemplo 1 es según la invención y tiene una valoración de quemadura de cinta excelente después de que la extrusión se detenga hasta 30 minutos. El ejemplo comparativo 1 muestra una composición inextricable 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 comparado con la composición según la invención. Por tanto, una combinación del catalizador de entrecruzamiento correcto y la ayuda de procesamiento según la invención da los mejores resultados.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto que contiene silicio como ayuda de procesamiento en la mezcla de una composición de poliolefina que comprende una poliolefina entrecruzable con grupos silano hidrolizables, en donde el compuesto que contiene silicio tiene una estructura según la fórmula



en donde

R^1 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un residuo hidrocarbilo monofuncional o, si $m = 2$, es uno bifuncional, que comprende desde 1 hasta 100 átomos de carbono;

R^2 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un residuo hidrocarbilo que comprende de 1 hasta 100 átomos de carbono;

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

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

q es de 0 a 3, preferiblemente de 1 a 3,

siempre que $p + q$ sea 3, y

R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ donde r y t son independientemente de 1 a 3, s es 0 o 1 e Y es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado de $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-NR^1-$ o $-PR^1-$, donde R^1 y R^2 son como se han definido previamente; y

x es de 0 a 3, y es de 1 a 4, z es 0 o 1, siempre que $x + y + z = 4$;

y $m = 1$ o 2 .

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

R^1 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un grupo alquilo, arilalquilo, alquilarilo o arilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, siempre que si está presente más de un grupo R^1 el número total de átomos de carbono de los grupos R^1 es como mucho 60; y

R^2 , que puede ser igual o diferente si más de uno de tales grupos está presente, es un grupo alcoxi, ariloxi, alquilariloxi o arilalquiloxi, que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, siempre que si está presente más de un grupo R^2 el número total de átomos de carbono es los grupos alquilo de los grupos R^2 es como mucho 40.

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

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

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

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

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

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

6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el compuesto que contiene silicio comprende hexadecil trimetoxi silano.

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

8. Uso según la reivindicación 1 en donde la poliolefina entrecruzable con grupos silano hidrolizables comprende un polietileno con grupos silano hidrolizables.

9. Uso según la reivindicación 8 en donde en la poliolefina entrecruzable con grupos silano hidrolizables los grupos silano hidrolizables están presentes en una cantidad desde el 0,001 hasta el 15% en peso.
- 5 10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 o 9 en donde la composición comprende además un catalizador de condensación de silanol.
11. Uso según la reivindicación 10 en donde el catalizador de condensación de silanol comprende un ácido sulfónico orgánico.
- 10 12. Uso según la reivindicación 11 en donde el catalizador de condensación de silanol comprende un ácido sulfónico orgánico que comprende 10 átomos de C o más, el ácido sulfónico comprende además al menos un grupo aromático.
- 15 13. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 en donde el catalizador de condensación de silanol comprende un ácido sulfónico orgánico que comprende el elemento estructural:
$$\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_x \quad (\text{II})$$
- 20 siendo Ar un grupo arilo que puede estar sustituido o sin sustituir y x es al menos 1.
14. Uso según la reivindicación 13 en donde en la fórmula (II) Ar está sustituido con al menos un grupo hidrocarbilo de C₄ a C₃₀ y el catalizador de condensación de silanol total comprende desde 10 a 200 átomos de C.
- 25 15. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 en donde la composición tiene un MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de 50 g/10 min o más cuando se extruye a cualquier temperatura en el intervalo de 20 hasta 240°C.
- 30 16. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15 en donde el MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de la composición cuando se extruye a cualquier temperatura en el intervalo de 140 hasta 240°C es el 90% o más del MFR₂₁ (190°C, 21,6 kg) de la misma composición sin catalizador de condensación de silanol.