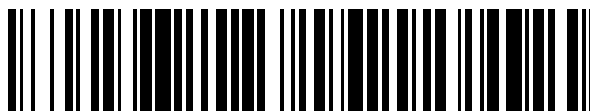


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 226**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/42** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**C08J 3/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07025036 .0**

96 Fecha de presentación: **21.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2072571**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.06.2009**

54

Título: **USO DE UNA COMPOSICIÓN DE POLIOLEFINA QUE COMPRENDE POLIOLEFINA  
RETICULABLE CON GRUPOS SILANO, CATALIZADOR DE CONDENSACIÓN DE SILANOL Y  
PIGMENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UNA CAPA SOBRE UN HILO O CABLE.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.02.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.02.2012**

73

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

72

Inventor/es:  
**Carlsson, Roger**

74

Agente: **Arias Sanz, Juan**

**ES 2 375 226 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

5 Uso de una composición de poliolefina que comprende poliolefina reticulable con grupos silano, catalizador de condensación de silanol y pigmento para la producción de una capa sobre un hilo o cable

La presente invención se refiere al uso de una composición de poliolefina que comprende una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables, un catalizador de condensación de silanol y un pigmento para la producción de una capa de un hilo o cable.

10 Se conoce reticular poliolefinas por medio de aditivos ya que esto mejora las propiedades de la poliolefina tales como la resistencia mecánica y la resistencia al calor químico. La reticulación puede realizarse por condensación de grupos silanol contenidos en la poliolefina que puede obtenerse por hidrolización de grupos silano. Un compuesto de silano puede introducirse como grupo reticulable, por ejemplo, injertando el compuesto de silano en una poliolefina, o por copolimerización de 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.

20 Para la reticulación de tales poliolefinas debe usarse un catalizador de condensación de silanol. Catalizadores convencionales son, por ejemplo, compuestos organoestánicos tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTDL). Se sabe adicionalmente que el procedimiento de reticulación se lleva a cabo ventajosamente en presencia de catalizadores de condensación de silanol ácidos. A diferencia de los catalizadores organoestánicos convencionales, los catalizadores ácidos permiten que la reticulación ya tenga lugar rápidamente a temperatura ambiente. Tales catalizadores de condensación de silanol ácidos se desvelan, por ejemplo, en el documento WO 95/17463. El contenido de ese documento está englobado en este documento por referencia.

25 También se conoce usar diversos aditivos en composiciones de poliolefina. El tipo y la cantidad particular de aditivo que va a usarse dependen de la aplicación particular para la que se diseña una composición de poliolefina.

30 Un grupo importante entre tales aditivos está representado por los pigmentos. Uno de los grupos de pigmentos más importante comprende dióxido de titanio,  $TiO_2$ , como componente principal. El dióxido de titanio se usa en estos pigmentos con el fin de mejorar la cubrición de color en el artículo procesado, el dióxido de titanio hace que el material sea más opaco.

35 Por tanto, el uso de composiciones que contienen dióxido de titanio en composiciones de poliolefina que comprenden una poliolefina con grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanol convencional se conoce en la técnica.

40 Sin embargo, ahora se ha mostrado que las composiciones que contienen dióxido de titanio están desactivando la capacidad de reticulación de los ácidos de Brönstedt usados como catalizadores de condensación de silanol. Por tanto, en términos generales, las composiciones que contienen dióxido de titanio no son compatibles con la tecnología de reticulación de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables con un ácido de Brönstedt como catalizador de condensación de silanol.

45 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de poliolefina que comprenda una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables, un catalizador de condensación de silanol de ácido de Brönstedt y una composición que contiene dióxido de titanio que no afecta negativamente el rendimiento de reticulación del catalizador de condensación de silanol de ácido de Brönstedt.

50 El rendimiento de reticulación se mide en una mezcladora discontinua que mide y representa el par de torsión en los rotores. La poliolefina que contiene grupos silano hidrolizables se mezcla con el catalizador de condensación de silanol y la composición de pigmento a temperatura elevada. Después de formarse una fusión homogénea comienza la reticulación y, por tanto, aumenta el par de torsión. El grado de reticulación se da como la diferencia entre el mayor valor del par de torsión, medido cuando se completa la reticulación o después de un tiempo máximo de reacción de 2 h, y el menor valor del par de torsión, medido antes de que empiece la reticulación.

55 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que el objeto anterior puede lograrse aplicando composiciones que contienen dióxido de titanio seleccionadas particulares según la presente invención.

60 La presente invención se refiere al uso de una composición de poliolefina para la producción de una capa de un hilo o cable, comprendiendo la composición de poliolefina

(i) un polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables (A),

(ii) un catalizador de condensación de silanol (B) que es un ácido de Brönstedt (B), y

65 (iii) una composición que contiene dióxido de titanio (C),

a) que no comprende un recubrimiento que contiene silicio y la concentración del dióxido de titanio en dicha composición que contiene dióxido de titanio es al menos el 93% en peso, o

5 b) el dióxido de titanio en dicha composición que contiene dióxido de titanio está recubierto, recubrimiento que contiene silicio, y la concentración del dióxido de titanio en dicha composición que contiene dióxido de titanio es al menos el 97% en peso,

10 caracterizado porque la diferencia entre el mayor valor del par de torsión, cuando se completa la reticulación o después de un tiempo máximo de reacción de 2 h, y el menor valor del par de torsión, antes de que empiece la reticulación, medidos ambos valores a 120°C usando una mezcladora discontinua de laboratorio con una capacidad para mezclar 25 a 500 g y que tiene la opción de medir la temperatura del fundido y el momento de los rotores, es 40 Nm o superior.

15 Preferentemente, la diferencia en el par de torsión medida a 120°C es 44 Nm o superior, más preferentemente 45 Nm o superior, todavía más preferentemente 50 Nm o superior.

20 En el caso de un dióxido de titanio sin recubrir o en el caso de que la composición que contiene dióxido de titanio no comprenda un recubrimiento que contiene silicio, la concentración de dióxido de titanio en dicha composición que contiene dióxido de titanio es preferentemente al menos el 97% en peso y más preferentemente al menos el 98% en peso.

25 Se prefiere adicionalmente que la cantidad de un recubrimiento del dióxido de titanio de dicha composición que contiene dióxido de titanio sea como máximo el 1% en peso.

Preferentemente, el dióxido de titanio en dicha composición que contiene dióxido de titanio no contiene ningún recubrimiento.

30 Las composiciones permiten la retención de un alto rendimiento de reticulación de una composición de poliolefina que comprende una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables, un catalizador de condensación de silanol de ácido de Brönstedt y una composición que contiene dióxido de titanio particular.

35 Las composiciones que contienen dióxido de titanio comercialmente disponibles normalmente comprenden un recubrimiento de dióxido de titanio. Estos recubrimientos permiten una mejor dispersión de la composición de pigmento en la composición de poliolefina. Todavía más, el recubrimiento afecta el comportamiento de deformación de una composición de poliolefina. Sin ceñirse a ninguna teoría, se cree que el tipo y la cantidad de recubrimiento también afectan la compatibilidad de la composición que contiene dióxido de titanio respectiva con el catalizador de condensación de silanol de ácido de Brönstedt.

40 Preferentemente, las composiciones que contienen dióxido de titanio contienen dióxido de titanio recubierto, pero sin embargo alcanzan el efecto favorable de la presente invención, concretamente permitir la retención de un alto rendimiento de reticulación de una composición de poliolefina que comprende una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables, un catalizador de condensación de silanol de ácido de Brönstedt y una composición que contiene dióxido de titanio particular. Tales composiciones están comercialmente disponibles como Tioxide RFC5, Tioxide TR28, Kemira 300 y Kemira RD3.

45 Preferentemente, las composiciones que contienen dióxido de titanio no contienen dióxido de titanio recubierto. Ejemplos preferidos particulares son anatasa o rutilo sin recubrir. Tales composiciones están comercialmente disponibles como Kemira AN y Tioxide AHR.

50 Se prefiere que el tamaño de partícula del dióxido de titanio usado sea superior a 0,10 µm. Todavía más, se prefiere que el tamaño de partícula sea inferior a 0,35 µm. Incluso se prefiere más que el tamaño de partícula sea superior a 0,15 µm e inferior a 0,25 µm.

55 Cuando en la presente invención se usa el término "tamaño de partícula", debe denotar el tamaño de partícula que se mide con distribución de peso geométrica (promedio) con desviación estándar usando un instrumento de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

60 Preferentemente, en la composición de poliolefina, la composición que contiene dióxido de titanio está presente en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, más preferentemente del 0,1 al 5% en peso, y lo más preferentemente del 0,5 al 2% en peso.

65 El catalizador de condensación de silanol de ácido de Brönstedt (B) es preferentemente un ácido sulfónico, más preferentemente cualquier ácido sulfónico orgánico. Todavía más preferentemente es un ácido sulfónico orgánico que comprende 10 átomos de C o más, más preferentemente 12 átomos de C o más, y lo más preferentemente 14 átomos de C o más, comprendiendo el ácido sulfónico 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) tanto unirse a un grupo no aromático como preferentemente a un grupo aromático, del ácido sulfónico orgánico.

5 Más preferido, el ácido sulfónico orgánico aromático comprende el elemento estructural:



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

10 El catalizador de condensación de silanol de 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 ligarse entre sí mediante un grupo de formación de puentes tal como un grupo alquileo.

15 Preferentemente, Ar es un grupo arilo que está sustituido con al menos un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{30}$ , más preferentemente grupo alquilo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{30}$ .

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

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

25 Además, preferentemente el compuesto usado 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.

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

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

Los compuestos actualmente más preferidos son ácido dodecilmencenosulfónico y ácido tetrapropilmencenosulfónico.

40 El catalizador de condensación de silanol también puede ser un precursor del compuesto de ácido de Brönstedt, que incluye todas sus realizaciones preferidas mencionadas, es decir, un compuesto que se convierte mediante hidrólisis en un compuesto tal. Un precursor tal es, por ejemplo, el ácido anhídrido de un compuesto de ácido sulfónico, o un ácido sulfónico que se ha proporcionado con un grupo protector hidrolizable como, por ejemplo, un grupo acetilo, que puede eliminarse mediante hidrólisis.

45 En una segunda realización preferida, el catalizador de ácido de Brönstedt se selecciona de aquellos que se describen en los documentos EP 1 309 631 y EP 1 309 632, concretamente

a) un compuesto seleccionado del grupo de

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

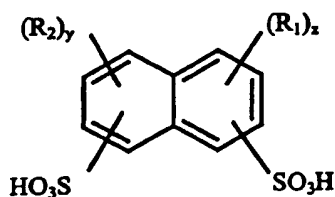
55 (ii) un ácido arilalquilsulfónico en el que el arilo es fenilo o naftilo y está sustituido con 1 a 4 grupos alquilo en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 carbonos, siendo cada grupo alquilo igual o diferente y en el que el número total de carbonos en los grupos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

60 (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 de amina del mismo que es hidrolizable en el ácido alquilnaftalenmonosulfónico correspondiente o el ácido arilalquilsulfónico;

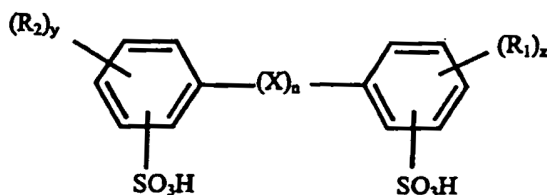
(iv) una sal metálica de (i) o (ii) en la que el ión metálico se selecciona del grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y cinc; y

65 b) un compuesto seleccionado del grupo de

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



5 y la estructura (IV):



10 en las que cada uno de  $R_1$  y  $R_2$  es igual 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  $y + z$  sea 1 a 4,  $n$  es 0 a 3,  $X$  es un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en  $-C(R_3)(R_4)-$  en la que 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 la que  $n$  es 1;  $-S-$  en la que  $n$  es 1 a 3 y  $-S(O)_2-$  en la que  $n$  es 1; y

15 (ii) un derivado de (i) seleccionado del grupo que consiste en los anhídridos, ésteres, ésteres de ácido sulfónico bloqueados con epoxi, acetilatos y sales de amina de los mismos que es hidrolizable en el ácido arildisulfónico alquilado,

20 junto con todas realizaciones preferidas de aquellos ácidos sulfónicos que se describen en las patentes europeas mencionadas.

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

La composición descrita comprende un polietileno reticulable que contiene grupos silano hidrolizables (A). Preferentemente, la poliolefina reticulable consiste preferentemente en un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables.

30 Los grupos silano hidrolizables pueden introducirse en el polietileno por copolimerización de, por ejemplo, monómeros de etileno con comonómeros que contienen grupos silano o injertando, es decir, por modificación química del polímero mediante adición de grupos silano la mayoría de las veces en un reacción por radicales. Ambas técnicas son muy conocidas en la técnica.

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



40 en la que

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

45  $R^2$  es un grupo hidrocarbilo saturado alifático,

$Y$ , que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo orgánico hidrolizable y

$q$  es 0, 1 ó 2.

50 Ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado son aquellos en los que  $R^1$  es vinilo, alilo, isopropenilo,

butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxipropilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilo o arilamino; y R<sup>2</sup>, si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Un compuesto de silano insaturado preferido se representa por la fórmula

5



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

10 Los compuestos más preferidos son viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltrietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma(met)acriloxipropiltriethoxisilano y viniltriacetoxisilano.

La copolimerización de etileno y el compuesto de silano insaturado pueden llevarse a cabo bajo cualquier condición adecuada produciendo la copolimerización de los dos monómeros.

15

Además, la copolimerización puede implementarse en presencia de uno o varios comonómeros que pueden copolimerizarse con los dos monómeros. Tales comonómeros 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 (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)acrilato de butilo, (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 vinílicos tales como éter vinilmetílico y éster vinilfenílico, y (g) compuestos vinílicos aromáticos tales como estireno y alfa-etilestireno.

20

Entre estos comonómeros se prefieren los ésteres vinílicos 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 (met)acrilato de metilo.

25

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

30 Dos o más de tales compuestos olefínicamente insaturados pueden usarse en combinación. El término "ácido (met)acrílico" pretende englobar tanto ácido acrílico como ácido metacrílico. El contenido de comonómero del copolímero puede ascender al 70% en peso del copolímero, preferentemente a aproximadamente el 0,5 al 35% en peso, lo más preferentemente a aproximadamente el 1 al 30% en peso.

35 Si se usa un polímero de injerto, éste puede producirse, por ejemplo, por cualquiera de los dos procedimientos descritos en los documentos US 3.646.155 y US 4.117.195, respectivamente.

El polietileno que contiene grupos silano (A) contiene preferentemente del 0,001 al 15% en peso del compuesto de silano, más preferentemente del 0,01 al 5% en peso, lo más preferentemente del 0,1 al 2% en peso.

40

La composición de polímero puede contener adicionalmente diversos aditivos tales como termoplásticos miscibles, antioxidantes, otros estabilizadores, lubricantes, cargas, agentes colorantes y agentes espumantes.

45 Como antioxidante se usa preferentemente un compuesto o una mezcla de tales compuestos que es neutra o ácida, debe comprender un grupo fenol estéricamente impedido o grupos azufre alifáticos. Tales compuestos se desvelan en el documento EP 1 254 923 que son antioxidantes particularmente adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables que están reticulados con un catalizador de condensación de silanol, en particular un catalizador de condensación de silanol ácido. Otros antioxidantes preferidos se desvelan en el documento WO 2005/003199 A1.

50

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 preferentemente del 0,08 al 1,5% en peso.

55 El catalizador de condensación de silanol (B) se añade normalmente al polietileno que contiene grupos silano (A) combinando el polímero con una llamada mezcla madre en la que el catalizador, y opcionalmente otros aditivos, están contenidos en una matriz de polímero, por ejemplo, poliolefina, en forma concentrada.

Por tanto, la composición que contiene dióxido de titanio (C) se añade normalmente como una mezcla madre, la llamada mezcla madre de color.

60

65 El catalizador de condensación de silanol (B) y la composición que contiene dióxido de titanio (C) se añaden preferentemente al polietileno que contiene grupos silano (A) durante la etapa de fabricación del artículo acabado, por ejemplo, extrusión de cables. Comúnmente, las composiciones (B) y (C) se añaden en una forma de mezcla madre a la composición (A). Estas mezclas madre se preparan mediante combinación y contienen el catalizador de condensación de silanol y/o la composición de pigmento en una matriz de polímero en forma concentrada. Preferentemente, el componente (B) y el componente (C) se añaden mediante mezclas madre separada.

El polímero de matriz es un polietileno, que puede ser un homo- o copolímero de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad, o copolímero de polietileno-metilo-etilo-acrilato de butilo que contiene del 1 al 50% en peso del acrilato, y mezclas de los mismos.

5 Como se establece, en una mezcla madre los compuestos que van a añadirse a la poliolefina que contiene grupos silano están contenidos en forma concentrada, es decir, en una cantidad muy superior a la de la composición final.

10 La mezcla madre comprende preferentemente el componente (B) en una cantidad del 0,3 al 6% en peso, más preferentemente del 0,7 al 3,5% en peso.

El componente (C) está presente preferentemente en la mezcla madre en una cantidad del 0,5 al 95% en peso, más preferentemente del 2 al 50% en peso.

15 La mezcla madre se procesa preferentemente con el polímero que contiene grupo silano en una cantidad del 1 al 10% en peso, más preferentemente del 2 al 8% en peso.

20 La combinación puede realizarse por cualquier procedimiento de combinación conocido que incluye extruir el producto final con una prensa extrusora de husillo o una amasadora.

Un procedimiento para producir una capa de un hilo o cable que comprende extrusión de una composición de poliolefina según una cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 140 a 280°C.

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

### Ejemplos

#### 1. Procedimientos de medición

30 a) Rendimiento de la reticulación

El procedimiento usado para comprobar la compatibilidad de aditivos en composiciones de poliolefina que comprenden una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables y un ácido de Brønstedt como catalizador de condensación de silanol se describe del siguiente modo.

35 La prueba requiere una mezcladora discontinua de laboratorio con una capacidad para mezclar 25 a 500 g y que tiene la opción de medir la temperatura del fundido y el momento de los rotores. Es una ventaja si estos parámetros pueden representarse durante la prueba. En el presente caso se usa una mezcladora Brabender con rotores que tienen una capacidad de 287 cm<sup>3</sup>. Se calcula que los pesos y los volúmenes de los componentes tienen 254 cm<sup>3</sup>. La temperatura de la cámara se fija a 120°C y se comprueba que la temperatura sea estable. La resina de polímero se carga en la cámara en porciones. Si la resina está fundida, se añaden los aditivos que no son parte de la mezcla madre del catalizador. Estos aditivos pueden ser una mezcla madre de color de pigmentos o cargas o TiO<sub>2</sub> (composición que contiene dióxido de titanio) o cualquier otro aditivo que debiera probarse. Después de la dispersión de los aditivos en el fundido, la mezcla madre del catalizador se carga. El fundido se mezcla adicionalmente hasta que el nivel inicial del par de torsión sea estable. Entonces se añaden 20 g de hielo picado, preparado a partir de agua desionizada y envasado en una pequeña bolsa de plástico de polietileno, al fundido y se registran el tiempo, la temperatura y el par de torsión hasta que se completa el curado o durante un tiempo máximo de 2 h.

50 El aumento del par de torsión (momento) se registra en el plóter. La velocidad y el grado de reticulación se calculan a partir de la curva. El grado de reticulación se determina como la delta entre el menor momento y el momento pico alcanzado, midiéndose ambos valores a una temperatura de 120°C, es decir, la diferencia entre el mayor valor del par de torsión registrado (cuando la reticulación se completa) y el menor valor del par de torsión (antes de que empiece la reticulación, es decir, el nivel de referencia cuando se añade el hielo).

55 b) Velocidad de flujo del fundido

La velocidad de flujo del fundido (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la capacidad de flujo y, por tanto, la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea la velocidad de flujo del fundido, menor será la viscosidad del polímero. La MFR se determina a 190°C y puede determinarse a diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>) o 21,6 kg (MFR<sub>21</sub>).

c) Contenido de comonomero

65 El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de una manera conocida basándose en la determinación por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN <sup>13</sup>C. El pico para el comonomero se

comparó con el pico de polietileno (por ejemplo, el pico para acrilato de butilo a  $3450\text{ cm}^{-1}$  se comparó con el pico de polietileno a  $2020\text{ cm}^{-1}$  y el pico para silano a  $945\text{ cm}^{-1}$  se comparó con el pico de polietileno a  $2665\text{ cm}^{-1}$ ). La calibración con RMN  $^{13}\text{C}$  se efectúa de un modo convencional que está muy documentado en la bibliografía.

## 5 2. Composiciones producidas

### a) Mezclas madre

- 10 - una resina de matriz: un copolímero de etileno-acrilato de butilo con 17% en peso de acrilato de butilo, una densidad de  $924\text{ kg/m}^3$  y una  $\text{MFR}_2$  de  $47,0\text{ g/10 min}$ ;
- un catalizador de condensación de silanol: ácido dodecibencenosulfónico lineal (DDBSA);
- 15 - un compuesto que contiene grupos silicio: hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS),
- antioxidante: productos de reacción butilados de 4-metil-fenol con dicitlopentadieno (Ralox LC, n° CAS 68610-51-5); y 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)benceno (Irganox 1330™, n° CAS 1709-70-2).

20 Los componentes se usaron en las mezclas madre en las cantidades que se indican en la siguiente Tabla 1. La combinación de las mezclas madre se realizó usando una amasadora Brabender (cámara pequeña,  $47\text{ cm}^3$ ) y placas de  $3\text{ mm}$  de grosor se moldearon por compresión a  $180^\circ\text{C}$ .

Tabla 1:

|                  | % en peso |
|------------------|-----------|
| Resina de matriz | 88,5      |
| DDBSA            | 1,5       |
| HDTMS            | 4         |
| Antioxidantes    | 6         |

### 25 b) Composiciones

La mezcla madre de la Tabla 1 se procesó en una cantidad de 5% en peso con 94% en peso de un polietileno que contenía grupos silano que tenía una densidad de  $923\text{ kg/m}^3$ , una  $\text{MFR}_2$  de  $0,9\text{ g/10 min}$  y un contenido de copolímero de silano del 1,3% en peso en una amasadora Brabender con 1% en peso del polvo de  $\text{TiO}_2$  respectivo (consúltese la Tabla 2).

## 3. Rendimiento de la reticulación de diferentes composiciones

35 La Tabla 2 muestra las diferentes composiciones que contienen dióxido de titanio usadas. La tercera columna facilita la concentración del dióxido de titanio en la composición que contiene dióxido de titanio. La cuarta columna indica con “+” o “-” si el dióxido de titanio en el compuesto que contiene dióxido de titanio usado está recubierto o no, respectivamente. Similarmente, la quinta columna contiene información sobre la presencia de un recubrimiento que contiene silicio. Finalmente, la sexta columna indica el rendimiento de reticulación proporcionándose la diferencia en el par de torsión medido en el mayor punto después de terminarse la reticulación y el menor punto antes de iniciarse la reticulación, a  $120^\circ\text{C}$ .

Tabla 2:

|            |               | $\text{TiO}_2$ /% en peso | Recubrimiento | <u>Recubrimiento que contiene silicio</u> | $\Delta$ (par de torsión)/Nm |
|------------|---------------|---------------------------|---------------|---|------------------------------|
| Ejemplo 1  | Kemira AN     | 98                        | -             | -   | 55                           |
| Ejemplo 2  | Tioxide AHR   | 98                        | -             | -   | 55                           |
| Ejemplo 3  | Tioxide RFC5  | 97                        | +             | +   | 47                           |
| Ejemplo 4  | Tioxide TR28  | 97                        | +             | -   | 44                           |
| Ejemplo 5  | Kemira 300    | 97                        | +             | -   | 41                           |
| Ejemplo 6  | Kemira RD3    | 93                        | +             | -   | 41                           |
| Ejemplo 7  | Kemira 405    | 96                        | +             | +   | 34                           |
| Ejemplo 8  | Kemira 660    | 93                        | +             | +   | 32                           |
| Ejemplo 9  | Kemira RDE2   | 88                        | +             | +   | 27                           |
| Ejemplo 10 | Tioxide RTC30 | 92                        | +             | +   | 26                           |
| Ejemplo 11 | Tioxide APP2  | 96                        | +             | +   | 21                           |

45 Cuanto mayor sea  $\Delta$  (par de torsión), mejor es la reticulación. La presencia de un recubrimiento y el tipo de



recubrimiento es decisivo para el rendimiento. Un recubrimiento que contiene silicio es más sensible que un recubrimiento que está libre de silicio.

**REIVINDICACIONES**

1.            Uso de una composición de poliolefina para la producción de una capa de un hilo o cable, en el que la  
composición de poliolefina comprende
- 5            (i) un polietileno reticulado con grupos silano hidrolizables (A),
- (ii) un catalizador de condensación de silanol (B) que es un ácido de Brönstedt (B), y
- 10           (iii) una composición que contiene dióxido de titanio (C),
- a) que no comprende un recubrimiento que contiene silicio y la concentración del dióxido de titanio en dicha  
composición que contiene dióxido de titanio es al menos el 93% en peso, o
- 15           b) el dióxido de titanio en dicha composición que contiene dióxido de titanio está recubierto, recubrimiento que  
contiene silicio, y la concentración del dióxido de titanio en dicha composición que contiene dióxido de titanio es  
al menos el 97% en peso.
- 20           caracterizado porque la diferencia entre el mayor valor del par de torsión, medido cuando se completa la reticulación  
o después de un tiempo máximo de reacción de 2 h, y el menor valor del par de torsión, antes de que empiece la  
reticulación, es 40 Nm o superior, según la cual ambos valores se miden a 120°C usando una mezcladora  
discontinua de laboratorio con una capacidad para mezclar 25 a 500 g y que tiene la opción de medir la temperatura  
del fundido y el momento de los rotores.
- 25           2.            Uso de una composición de poliolefina según la reivindicación 1, en el que la diferencia en el par de  
torsión medida a 120°C es 44 Nm o superior.
3.            Uso de una composición de poliolefina según la reivindicación 1, en el que la diferencia en el par de  
torsión medida a 120°C es 45 Nm o superior.
- 30           4.            Uso de una composición de poliolefina según la reivindicación 1, en el que la concentración del dióxido  
de titanio en dicha composición que contiene dióxido de titanio es al menos el 97% en peso.
- 35           5.            Uso de una composición de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el  
dióxido de titanio en dicha composición que contiene dióxido de titanio (C) no está recubierto.