

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 430**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/5415 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2007** **E 11005480 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013** **EP 2388294**

54 Título: **Utilización de un agente de secado que contiene silicio para una composición de poliolefina que contiene una poliolefina reticulable con grupos silano y un catalizador de condensación de silanoles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2013

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es:

CARLSSON, ROGER

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 425 430 T3

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

DESCRIPCIÓN

Utilización de un agente de secado que contiene silicio para una composición de poliolefina que contiene una poliolefina reticulable con grupos silano y un catalizador de condensación de silanoles

5 La presente invención se refiere a la utilización de un compuesto que contiene silicio, como un agente de secado para composiciones de poliolefina, en composiciones de poliolefina que comprenden un ácido de Brønsted.

10 Es conocida la reticulación de poliolefinas mediante aditivos, dado que ésta mejora propiedades de la poliolefina tales como la resistencia mecánica y la resistencia química al calor. La reticulación puede llevarse a cabo mediante la condensación de grupos silanol contenidos en la poliolefina que se pueden obtener mediante la hidrólisis de grupos silano. Un compuesto de silano se puede introducir como un grupo reticulable, por ejemplo, mediante el injerto del compuesto de silano en una poliolefina, o mediante la copolimerización de monómeros de olefinas y monómeros que contienen grupos silano. Estas técnicas son conocidas, por ejemplo, a partir de las patentes de EE.UU. Nos. 4.413.066, 4.297,310, 4.351.876, 4.397.981, 4.446.283 y 4.456.704.

15 Para la reticulación de dichas poliolefinas, debe utilizarse un catalizador de condensación de silanoles. Los catalizadores convencionales son, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTDL). Además, es conocido que el proceso de reticulación se lleva a cabo de forma ventajosa en presencia de catalizadores ácidos de condensación de silanoles. A diferencia de los catalizadores orgánicos de estaño convencionales, los catalizadores ácidos permiten que la reticulación tenga lugar rápidamente ya a temperatura ambiente. Estos catalizadores ácidos de condensación de silanoles se dan a conocer, por ejemplo, en el documento WO 95/17463.

20 A efectos de obtener un producto final homogéneo, es importante que se obtenga una muy buena mezcla de los componentes de la composición de poliolefina, incluyendo una muy buena dispersión del catalizador de condensación de silanoles en la matriz polimérica. Además, es deseable un rendimiento elevado en la etapa de procesamiento, por ejemplo, una salida elevada desde un extrusor en el que se extruye la composición.

25 Cuando se formula la composición de poliolefina, por ejemplo, mediante extrusión, se sabe que la mezcla y, por lo tanto, la dispersión del catalizador de condensación de silanoles, se puede mejorar mediante una mayor entrada de energía en el extrusor. Por supuesto, una mayor producción del extrusor requiere también una entrada mayor de energía en el extrusor. Sin embargo, debido a un aumento de la temperatura de la composición de poliolefina creado por la fricción, la cantidad de entrada de energía y, por lo tanto, la salida desde el extrusor es limitada, dado que por lo general la composición de poliolefina comienza degradarse a una temperatura de, aproximadamente, 200°C. De este modo, sería deseable tener una composición de poliolefina que permitiera una mayor entrada de energía en el extrusor y, por lo tanto, una mayor producción del extrusor, a temperaturas más bajas, evitando de este modo la degradación de la poliolefina.

30 Además, a efectos de evitar la degradación de la poliolefina en la medida de lo posible y para maximizar la salida del extrusor, es deseable además que la composición permanezca en el extrusor el menor tiempo posible, es decir, es deseable disminuir el tiempo de retención en el extrusor.

35 Por último, para muchas aplicaciones, tales como capas semiconductoras en cables de media o alta tensión, se requiere una calidad elevada de la superficie, incluyendo una superficie lisa, de la composición de poliolefina extruida.

40 Por lo tanto, es deseable dar a conocer una composición de poliolefina que comprenda una poliolefina con grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanoles, con propiedades mejoradas de procesamiento, en particular, con una menor temperatura de extrusión y un mayor rendimiento durante la extrusión, con un tiempo de retención reducido en el extrusor, y con una mejora de la calidad de la superficie después de la extrusión.

45 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que los objetivos anteriores se pueden lograr mediante la adición de un compuesto que contiene silicio a una composición que comprende una poliolefina con grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanoles.

50 La presente invención da a conocer la utilización de un compuesto (C) que contiene silicio como un agente de secado en una composición de poliolefina que comprende

60 (i) una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A),

(ii) un catalizador de condensación de silanoles (B), en el que el compuesto (C) que contiene silicio tiene una estructura según la fórmula

65
$$(R^1)_x[Si(R^2)_y(R^3)_z]_m \quad (I)$$

en la que

R^1 , que puede ser igual o diferente si están presentes más de uno de estos grupos, es un residuo de hidrocarbilo monofuncional o, si $m = 2$, uno bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono y, como mínimo, un heteroátomo;

R^2 , que puede ser igual o diferente si están presentes más de uno de estos grupos, es un residuo hidrocarbilo que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^3 , es $R^4SiR^pR^q$, en el que

p es de 0 a 3,

q es de 0 a 3,

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

R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ en el que r y t , independientemente, son de 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado entre $-O-$, $-O-(CO)-$, $-NH-$, $-NH_2$, $-NH-(CO)-NH_2$, $-NH-(CO)-OCH_3$, un grupo epoxi, un grupo carbamato, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR-$, $-PR-$, en los que R es un hidrocarburo o hidrógeno y en los que R^1 y R^2 son tal como se han definido anteriormente, y

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

y $m = 1$ ó 2 .

La composición según la presente invención tiene un comportamiento de procesamiento mejorado, ya que permite la extrusión de la composición a una temperatura significativamente disminuida y, al mismo tiempo, con una muy buena dispersión y salida elevada. De este modo, con la composición de la presente invención son posibles campañas de producción mucho más largas.

Además, después de la extrusión, la composición en el extrusor se comporta de una manera muy similar a un material termoplástico, es decir, no hay prácticamente ninguna caída en el índice de fluidez después de la extrusión, y el tiempo de retención en el extrusor se reduce significativamente, lo que demuestra de nuevo las propiedades excelentes de procesamiento de la composición.

Además, la composición después de la extrusión tiene una muy buena calidad de superficie, por ejemplo, una superficie lisa y bajo contenido en gel. En particular, se obtiene además una calidad elevada de la superficie inmediatamente después de la extrusión del nuevo material de la composición, después de que el extrusor se haya detenido durante un cierto tiempo, por ejemplo, para el cambio de herramientas.

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

Más particularmente, el compuesto (C) que contiene silicio, preferentemente es compatible con la composición en la medida en que, habiendo 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 h al aire está todavía presente en la composición, como mínimo, en una cantidad correspondiente a 0,035 moles de grupos hidrolizables por 1000 g de composición.

Preferentemente además, en la fórmula (I) para el compuesto (C):

R^1 , que puede ser igual o diferente si están presentes más de uno de estos grupos, contiene de 1 a 30 átomos de carbono, con la condición de que si está presente más de un grupo R^1 , el número total de átomos de carbono de los grupos R^1 es, como máximo, 60, y comprende además, como mínimo, un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y combinaciones de los mismos;

Preferentemente además, en la fórmula (I) para el compuesto (C):

R^2 , que puede ser igual o diferente si están presentes más de uno de estos grupos, es un grupo alcoxi, ariloxi, alquilariloxi, o arilalquiloxi que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, con la condición de que si hay presente más de un grupo R^2 el número total de átomos de carbono en las fracciones alquilo de los grupos R^2 es, como máximo, 40, más preferentemente:

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

Preferentemente además, en la fórmula (I) para el compuesto (C):

R es un hidrógeno o un hidrocarburo con 1 a 100 átomos de carbono, aún más preferentemente con 1 a 50 átomos de carbono, y más preferentemente con 1 a 25 átomos de carbono.

Las fracciones alquilo de R^1 , R^2 y R puede ser lineales o ramificadas.

5 En la fórmula (I), R^1 comprende, como mínimo, un heteroátomo o un grupo heteroatómico seleccionado entre -O-, -O-(CO)-, -NH-, -NH₂, -NH-(CO)-NH₂, -NH-(CO)-OCH₃, un grupo epoxi, un grupo carbamato, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR-, -PR-, en el que R es tal como se ha definido anteriormente.

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

10 Preferentemente además, en la fórmula (I), $y = 3$.

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

15 Finalmente, de forma preferente en la fórmula (I), $m = 1$.

Los compuestos (C) preferentes son además todos aquellos compuestos que son combinaciones de cualquiera de las formas de realización preferentes mencionadas anteriormente para cualquiera de los parámetros de la fórmula (I).

20 En una realización aún más preferente, el compuesto (C) comprende, más preferentemente que se selecciona de entre el grupo de metacriloximetil trimetoxisilano, 3-metacriloxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxi-propil trimetoxisilano, 3-ureidopropil trimetoxisilano, y N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato.

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

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

El ácido de Brönsted es un ácido sulfónico, más preferentemente un ácido sulfónico orgánico.

35 Aún más preferentemente, el ácido de Brönsted es un ácido sulfónico orgánico que comprende 10 átomos de carbono o más, más preferentemente 12 átomos de carbono o más, y más preferentemente, 14 átomos de carbono o más, comprendiendo además el ácido sulfónico, como mínimo, 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 o los grupos ácido sulfónico pueden estar enlazados bien a un grupo no aromático, o bien preferentemente a un grupo aromático del ácido sulfónico orgánico.

40 En particular, el compuesto (B) comprende un ácido sulfónico orgánico aromático que comprende el elemento estructural:



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

El catalizador de condensación de silanoles de ácido sulfónico orgánico aromático comprende 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 enlazadas entre sí a través de un grupo puente, tal como un grupo alquileo.

50 En la fórmula (II), Ar es un grupo arilo que está sustituido con, como mínimo, un grupo hidrocarbilo C_4 a C_{30} , más preferentemente un grupo alquilo C_4 a C_{30} .

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

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

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

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

Es preferente además, que el radical hidrocarbilo sea un sustituyente alquilo que tenga de 10 a 18 átomos de carbono y, aún más preferente, que el sustituyente alquilo contenga 12 átomos de carbono y se seleccione entre dodecilo y tetrapropilo. Debido a la disponibilidad comercial, lo más preferente es que el grupo arilo sea un grupo benceno sustituido con un sustituyente alquilo que contenga 12 átomos de carbono.

5 Actualmente, los compuestos más preferentes son el ácido dodecibenceno sulfónico y el ácido tetrapropilbenceno sulfónico.

10 El catalizador de condensación de silanoles también puede ser un precursor del compuesto de ácido sulfónico, incluyendo todas sus realizaciones preferentes mencionadas, es decir, un compuesto que se convierte por hidrólisis en un compuesto de este tipo. Dicho precursor es, por ejemplo, el anhídrido ácido de un compuesto de ácido sulfónico, o un ácido sulfónico que se ha provisto de un grupo protector hidrolizable tal como, por ejemplo, un grupo acetilo, que se puede eliminar por hidrólisis.

15 En una segunda realización preferente, el catalizador de ácido sulfónico se selecciona entre los descritos en los documentos EP 1309631 y EP 1309632, en concreto,

a) un compuesto seleccionado entre el grupo de

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

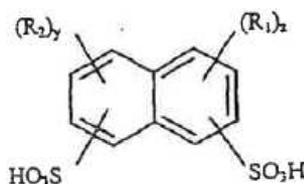
25 (ii) un ácido arilalquilo sulfónico en el que el arilo es fenilo o naftilo y está sustituido con 1 a 4 grupos alquilo, en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 átomos de carbono, siendo cada grupo alquilo el mismo o diferente y en el que el número total de átomos de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

30 (iii) un derivado de (i) o (ii) seleccionado del grupo que comprende un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster epoxidado bloqueado y una sal de amina de los mismos que es hidrolizable con el correspondiente ácido alquil naftaleno monosulfónico o al ácido arilalquilo sulfónico;

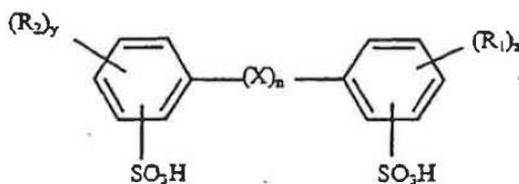
35 (iv) una sal metálica de (i) o (ii) en la que el ión metálico se selecciona del grupo que comprende cobre, aluminio, estaño y cinc; y

b) un compuesto seleccionado entre el grupo de

40 (i) un ácido arilo disulfónico alquilado seleccionado entre el grupo que comprende la estructura (III):



y la estructura (IV):



45 en la que cada uno de R_1 y R_2 es el mismo o diferente y es un grupo alquilo lineal o ramificado con 6 a 16 átomos de carbono, y es de 0 a 3, z es de 0 a 3 con la condición de que $y + z$ es de 1 a 4, n es de 0 a 3, X es una fracción divalente seleccionada entre el grupo que comprende $-C(R_3)(R_4)-$, en el que cada R_3 y R_4 es independientemente H o un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono y n es 1; $-C(=O)-$, en el que n es 1; $-S-$, en el que n es de 1 a 3 y $-S(O)_2-$, en el que n es 1; y

50

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

5 junto con todas las formas de realización preferentes de los ácidos sulfónicos tales como los que se describen en las patentes europeas mencionadas.

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

La composición de la presente invención comprende una poliolefina reticulable que contiene grupos silano hidrolizables (A). Más preferentemente, la poliolefina reticulable comprende un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables, y aún más preferentemente está compuesta por el mismo.
15

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 la modificación química del polímero por adición de grupos silano principalmente en una reacción de radicales. Ambas técnicas son bien conocidas en la técnica actual.
20

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



en el que

R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, o (met)acriloxihidrocarbilo etilénicamente insaturado,
30 R^2 grupo hidrocarbilo alifático saturado,
Y, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y
q es 0, 1 ó 2.

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 un grupo arilamino; y R^2 , si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.
35

Un compuesto de silano insaturado preferente está representado por la fórmula



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

45 Los compuestos más preferentes son vinil trimetoxisilano, vinil bismetoxietoxisilano, vinil trietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropil trimetoxisilano, gamma (met)acriloxipropil trietoxisilano, y vinil triacetoxisilano.

La copolimerización de la olefina, por ejemplo, etileno, y el compuesto de silano insaturado se puede llevar a cabo en cualquier condición adecuada que dé como resultado la copolimerización de los dos monómeros.
50

Además, la copolimerización se puede realizar en presencia de uno o más comonómeros adicionales que se pueden copolimerizar con los dos monómeros. Entre estos comonómeros se incluyen (a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (b) alfa-olefinas, tales como propeno, 1-buteno, 1-hexano, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, (c) (met)acrilatos, tales como (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 de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica, (f) éteres de vinilo, tales como vinil metil éter y vinil fenil éter, y (g) compuestos de vinilo aromáticos, tales como estireno y alfa-etil estireno.
55

Entre estos comonómeros, son preferentes los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, y (met)acrilatos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como (met)-acrilato de metilo.
60

Los comonómeros especialmente preferentes son acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo.
65

Dos o más de estos compuestos olefinicamente insaturados pueden ser utilizados en combinación. Se pretende que el término "ácido (met)acrílico" abarque tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico. El contenido de comonomero del copolímero puede ser de hasta el 70% en peso del copolímero, preferentemente del 0,5 al 35% en peso, aproximadamente, más preferentemente del 1 al 30% en peso, aproximadamente.

5 Si se utiliza un polímero de injerto, éste puede haber sido producido, por ejemplo, mediante cualquiera de los dos métodos descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 3.646.155 y 4.117.195, respectivamente.

10 Preferentemente, la poliolefina que contiene grupos silanos (A) contiene del 0,001 al 15% en peso del compuesto de silano, más preferentemente del 0,01 al 5% en peso, más preferentemente del 0,1 al 2% en peso.

15 La composición de poliolefina según la presente invención, cuando se extruye muestra un comportamiento casi termoplástico. Esto significa, entre otras cosas, que el índice de fluidez de la composición no disminuye significativamente después de la extrusión, incluso a temperaturas comparativamente elevadas.

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

20 Además, es preferente que el MFR₂₁ (190°C, 21,6 Kg) de la composición cuando se extruye a cualquier temperatura en el intervalo de 140 a 240°C sea el 90% o mayor, más preferentemente el 95% o mayor, que el MFR₂₁ (190°C, 21,6 Kg) de la misma composición extruida sin catalizador de condensación de silanoles.

25 La composición de polímero según la presente invención puede contener además varios aditivos, tales como termoplásticos miscibles, antioxidantes, otros estabilizantes, lubricantes, cargas, agentes colorantes y agentes espumantes.

30 Como antioxidante, se utiliza preferentemente un compuesto, o una mezcla de estos compuestos, que son neutros o ácidos, que deben comprender un grupo fenol estéricamente obstaculizado o grupos azufre alifáticos. Tales compuestos se describen en el documento EP 1 254 923 como antioxidantes particularmente adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables que se reticulan con un catalizador de condensación de silanoles, en particular con un catalizador de condensación de silanoles ácido. Otros antioxidantes preferentes se describen en el documento WO2005003199A1.

35 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 preferente, del 0,08 al 1,5% en peso.

40 Habitualmente, el catalizador de condensación de silanoles se añade a la poliolefina que contiene grupos silano mezclando el polímero con un denominado "masterbatch" o mezcla madre, en el que están contenidos en una matriz de polímero, por ejemplo poliolefina, el catalizador y, opcionalmente, aditivos adicionales, en forma concentrada.

45 El catalizador de condensación de silanoles (B) y el compuesto (C) que contiene silicio se añaden preferentemente a la poliolefina (A) que contiene grupos silanos mediante la mezcla durante la extrusión o cualquier otra fabricación en estado fundido.

Se forma una mezcla madre para una composición de poliolefina reticulable que comprende un polímero matriz, un catalizador de condensación de silanoles (B) en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, y un compuesto (C) que contiene silicio en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

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

55 Tal como se ha expuesto, en la mezcla madre, los compuestos que se van a añadir a la poliolefina que contiene grupos silano se encuentran en forma concentrada, es decir, en una cantidad mucho mayor que en la composición final.

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

Preferentemente, el componente (C) está presente en la mezcla madre en una cantidad del 1 al 20% en peso, más preferentemente del 2 al 10% en peso.

65 Preferentemente, la mezcla madre se procesa con el polímero que contiene grupos silano en una cantidad del 1 al 10% en peso, más preferentemente del 2 al 8% en peso.

La composición puede llevarse a cabo mediante cualquier proceso de mezcla conocido, incluyendo la extrusión del producto final con un extrusor de husillo o un amasador.

5 El compuesto (C) que contiene silicio en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente reduce el tiempo de retención de una composición que comprende una poliolefina que comprende grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanoles en el extrusor y/o reduce la temperatura de extrusión cuando dicha composición se extruye.

10 El compuesto (C) que contiene silicio en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente es un agente de alisamiento de la superficie en una composición que comprende una poliolefina que comprende grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanoles.

15 La presente invención se refiere a la utilización de un compuesto que contiene silicio como agente de secado para composiciones de poliolefina que comprenden una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables.

20 Las composiciones de poliolefina comprenden a menudo varios componentes poliméricos, tales como por ejemplo resinas de poliolefina con diferentes propiedades, tales como diferentes pesos moleculares, o diferente contenido de comonomeros. Además, aditivos orgánicos y/o inorgánicos, tales como estabilizadores, están normalmente presentes en una composición de poliolefina. La naturaleza y cantidad de estas resinas de poliolefinas y de estos aditivos depende de la utilización particular para la que una composición de poliolefina está diseñada.

25 Cada uno de los diferentes componentes a partir de los que se produce una composición de poliolefina puede comprender pequeñas cantidades de agua. En la etapa de la composición, se unen los diferentes componentes y se forma la composición final. Se suman además las cantidades de agua presentes en los diferentes componentes en la etapa de la composición.

30 Si está presente agua en la etapa de la composición, puede iniciarse la hidrólisis de los grupos silano presentes en la resina de poliolefina y, por lo tanto, la reticulación de la resina. Sin embargo, la reticulación durante la composición, por ejemplo en un extrusor, es por supuesto no deseable debido a que esto puede dar lugar a dificultades en la etapa de composición, por ejemplo, provocadas por un aumento puntual incontrolado en el MFR de la composición y, además, puede afectar negativamente a las propiedades de la composición mezclada.

35 Por lo tanto, es deseable que los componentes y aditivos de una composición de poliolefina que contiene grupos reticulables contengan tan poca agua como sea posible antes de la etapa de composición y durante la misma.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención dar a conocer un agente de secado para su utilización en las composiciones de poliolefina que desactive el agua presente en la composición.

40 Ahora, se ha encontrado que sorprendentemente el objetivo anterior se puede lograr mediante la utilización de un compuesto que contiene silicio como agente de secado para una composición de poliolefina.

La utilización según la presente invención da como resultado un comportamiento mejorado de las composiciones de poliolefina en la etapa de composición, ya que permite el denominado "auto-secado" de la composición.

45 Preferentemente, el agente de secado se utiliza para secar, es decir, para eliminar, agua. El agente de secado reacciona con el agua presente en la composición. Después de la adición del agente de secado a la composición de poliolefina no existe un contenido medible de agua libre en la composición.

50 Preferentemente, la etapa de composición de la composición de poliolefina se hace mediante extrusión.

Se ha encontrado que, en el extrusor, dichas composiciones se comportan de forma muy similar a un material termoplástico después de la extrusión, es decir, prácticamente no hay caída en el índice de fluidez después de la extrusión.

55 El compuesto que contiene silicio es un inhibidor de la corrosión en composiciones de poliolefina que comprenden un ácido de Brönsted.

60 Las composiciones de poliolefina comprenden a menudo varios componentes poliméricos, tales como por ejemplo resinas de poliolefina 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 de poliolefina. La naturaleza y cantidad de estas resinas de poliolefina y de estos aditivos depende de la utilización particular para la que una composición de poliolefina está diseñada.

65 Dependiendo del tipo específico de la composición de poliolefina y su aplicación, la composición de poliolefina puede comprender un ácido de Brönsted. Este es el caso, por ejemplo, en las composiciones de poliolefina que

comprenden una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanoles que comprende un ácido de Brönsted, por ejemplo, un ácido sulfónico.

5 Las composiciones resultantes tienen un comportamiento ácido si un ácido de Brönsted, particularmente un ácido de Brönsted fuerte, tal como por ejemplo un ácido sulfónico, está presente en la composición. El ácido de Brönsted se puede añadir a la resina de base en la etapa de composición. En todas las otras etapas del proceso, así como en la aplicación de la composición de poliolefina para la que está diseñada, el ingrediente ácido de la composición puede provocar efectos desfavorables en el entorno.

10 En la etapa de composición, el equipo se pone en contacto con la composición de poliolefina y los aditivos. Esto es válido también para etapas posteriores de procesamiento, por ejemplo una etapa de extrusión para la producción de cable.

15 La corrosión puede tener lugar además cuando composiciones de poliolefina que contienen un ácido de Brönsted se utilizan como pantallas de conductores metálicos, por ejemplo, en los cables de potencia.

En todas estas situaciones se puede producir la corrosión del material que está en contacto con la composición de poliolefina. Esto es muy desfavorable dado que la duración del material se acorta.

20 El compuesto que contiene silicio es un agente de control del pH en composiciones de polímero que comprenden un ácido de Brönsted.

25 Las composiciones de polímeros a menudo comprenden varios componentes poliméricos, tales como por ejemplo, resinas poliméricas con diferentes propiedades, tales como diferentes pesos moleculares, o diferentes contenidos de comonomero. Además, aditivos orgánicos y/o inorgánicos, tales como estabilizadores están normalmente presentes en una composición de polímero. La naturaleza y cantidad de estas resinas poliméricas y de estos aditivos depende de la utilización particular para la que una composición de polímero está diseñada.

30 Dependiendo del tipo específico de la composición de polímero y de su aplicación, la composición polimérica puede comprender un ácido de Brönsted. Este es por ejemplo el caso en las composiciones de poliolefina que comprenden una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanoles que comprende un ácido de Brönsted, por ejemplo, un ácido sulfónico.

35 Las composiciones resultantes tienen un comportamiento ácido si un ácido de Brönsted, particularmente un ácido de Brönsted fuerte, tal como por ejemplo un ácido sulfónico, está presente en la composición. El ingrediente ácido de la composición puede provocar efectos desfavorables en el medio ambiente o en otros ingredientes de la composición.

40 Por lo tanto, otros ingredientes pueden verse afectados en sus propiedades deseadas y los materiales en contacto con las composiciones también pueden verse afectados.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

45 1. Composiciones producidas

50 En cada uno de los ejemplos se mezcló el 1,5% en peso de uno de los siguientes compuestos que contienen silicio (C) por impregnación con una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A) que tiene una densidad de 935 Kg/m³, una MFR₅ de 1,5 g/10 min y un contenido de vinil trimetoxisilano del 2,0% en peso.

Método de impregnación utilizado en estas preparaciones:

55 Se colocan en un matraz de vidrio sellado gránulos de (A) y se calientan en una estufa a 50°C durante 1 h. Posteriormente, se añade el 1,5% en peso del compuesto (C). El matraz se calienta de nuevo en el horno a 50°C durante 16 h. El matraz se agita regularmente en el horno, preferentemente utilizando una rotación mecánica del matraz.

Ejemplo 1: Metacriloximetil trimetoxisilano

Ejemplo 2: 3-Metacriloxipropil trimetoxisilano

60 Ejemplo 3: 3-Glicidoxi-propil trimetoxisilano

Ejemplo 4: 3-Ureidopropil trimetoxisilano

Ejemplo 5: N-Trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato

Ejemplo comparativo: No se añade ningún compuesto que contenga silicio

Para la prueba de la superficie de la cinta, se mezcló en seco cada una de las resinas resultantes con el 5% en peso de una mezcla madre catalizador, que contiene un catalizador de condensación de silanoles de ácido sulfónico. La composición de la mezcla madre catalizadora utilizada para la evaluación es:

5	EBA (17% en peso de AB), MFR ₂ = 4	91,1% en peso
	Ionol LC	6,4% en peso
	Ácido dodecibenceno sulfónico	1,5% en peso
	Licowax E (No. CAS 73138-45-1)	1% en peso

10 La mezcla en seco se realiza poniendo los dos componentes en una nueva bolsa de plástico limpia, que se agita para obtener una buena mezcla y, a continuación la mezcla que contiene se alimenta a un extrusor de cinta.

"EBA" se refiere a un copolímero de etileno-acrilato de butilo, "AB" a la parte de acrilato de butilo del copolímero.

15 Ionol LC (Degussa) se refiere a productos butilados de reacción de 4-metil-fenol con dicitopentadieno (No. CAS 68610-51-5).

2. Métodos de medición

20 a) Índice de fluidez

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

b) Contenido de comonomero

30 El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de una manera conocida sobre la base de la determinación por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-RMN. El pico para el comonomero se comparó con el pico de polietileno (por ejemplo, el pico para acrilato de butilo a 3.450 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2.020 cm⁻¹ y el pico para silano a 945 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2.665 cm⁻¹. La calibración con ¹³C-RMN se efectúa de una manera convencional, de una forma bien documentada en la literatura.

35 c) Superficie de cinta

40 Las composiciones se extruyeron en una extrusor de cinta Brabender con una matriz de formación de cinta que tenía una temperatura de fusión de 210°C, durante 10 min. Se utilizó una compresión 4:1, y la temperatura se ajustó a 160°C, 180°C y 210°C para las diferentes zonas del extrusor. Se utilizó refrigeración por agua en la zona de alimentación. La velocidad de rotación fue de 30 rpm. La extrusión se llevó a cabo inicialmente durante 30 min.

45 Las cintas producidas fueron inspeccionadas visualmente y la calidad superficial se clasificó de acuerdo a la cantidad contada de geles, imprecisión e irregularidades de la cinta. En la calificación, los números significan: 1 es bueno (la cinta no tiene geles, acabado perfecto, sin bordes irregulares, aspecto delgado y transparente), 3 es aceptable para ser utilizado para la producción comercial (hay una serie de geles pequeños, la cinta tiene algo de imprecisión, pero aun así los bordes de la cinta son perfectos), y por encima de 3 no es aceptable para su utilización comercial (existe una cantidad significativa de geles pequeños y/o algunos más grandes de 1 mm).

Ejemplo	
1	2
2	1
3	3
4	2
5	1
Comparativo	4

50

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un compuesto (C) que contiene silicio como un agente de secado en una composición de poliolefina que comprende una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A), en la que el compuesto (C) que contiene silicio tiene una estructura según la fórmula



en la que

10 R^1 , que puede ser igual o diferente si están presentes más de uno de dichos grupos, es un residuo de hidrocarbilo monofuncional o, si $m = 2$, es uno bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono y, como mínimo, un heteroátomo o grupo heteroatómico seleccionado entre -O-, -O-(CO)-, -NH-, -NH₂-, -NH-(CO)-NH₂-, -NH-(CO)-OCH₃-, un grupo epoxi, un grupo carbamato, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR-, -PR-, en los que R es un átomo de hidrógeno o un hidrocarburo con 1 a 100 átomos de carbono;

15 R^2 , que puede ser igual o diferente si están presentes más de uno de estos grupos, es un residuo hidrocarbilo que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

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

p es de 0 a 3,

q es de 0 a 3,

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

R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ en el que r y t son independientemente de 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado entre -O-, -O-(CO)-, -NH-, -NH₂-, -NH-(CO)-NH₂-, -NH-(CO)-OCH₃-, un grupo epoxi, un grupo carbamato, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR-, -PR-, en los que R es un hidrocarburo o un átomo de hidrógeno y en los que R^1 y R^2 son tal como se ha definido anteriormente, y x es de 0 a 3, y es de 1 a 4, z es 0 ó 1, con la condición de que $x +$

25 $+ z = 4$; y $m = 1$ ó 2; en la que la composición de poliolefina comprende además un catalizador (B) de condensación de silanoles que comprende un ácido sulfónico orgánico que comprende el elemento estructural:



30 siendo Ar un grupo arilo sustituido con, como mínimo, un grupo hidrocarbilo C₄- a C₃₀- y el catalizador (B) de condensación de silanoles comprende de 100 a 200 átomos de carbono, y siendo x', como mínimo, 1.

2. Utilización, según la reivindicación 1, en la que en la fórmula para el compuesto (C):

35 R^1 , que puede ser igual o diferente si están presentes más de uno de estos grupos, contiene de 1 a 30 átomos de carbono, con la condición de que si está presente más de un grupo R^1 el número total de átomos de carbono de los grupos R^1 es, como máximo 60, y comprende además, como mínimo, un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y combinaciones de los mismos; y

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

3. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la fórmula para el compuesto (C):

45 R^2 es un grupo alcoxi C₁ a C₁₀ lineal o ramificado.

4. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en la fórmula para el compuesto (C):

50 $x = 1$, $y = 3$, $z = 0$, y $m = 1$.

5. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto (C) comprende metacriloximetil trimetoxisilano, 3-metacriloxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-ureidopropil trimetoxisilano y/o N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato.

55 6. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables (A) comprende un polietileno con grupos silano hidrolizables.