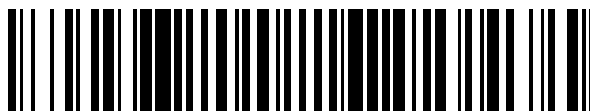


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 025**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)
C08L 43/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12002994 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2657284**

54 Título: **Mezcla madre aditivo con un homopolímero o copolímero de olefina alfa C3-C5 comprendido en el vehículo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.12.2014

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:

DAHLÈN KRISTIAN;
NYLANDER PERRY y
FAGRELL OLA

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 525 025 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

Mezcla madre aditivo con un homopolímero o copolímero de olefina alfa C3-C5 comprendido en el vehículo

5 Habitualmente, los aditivos, tales como pigmentos, antioxidantes, catalizadores de condensación de silanol, etc. no se añaden en su forma pura sino como las denominadas mezclas madre ("masterbatch") que contienen un polímero (denominado vehículo) en las que está contenido el aditivo en una alta concentración. A continuación, esta mezcla madre se mezcla con el polímero, al que debían añadirse los aditivos de la mezcla madre.

10 La reticulación de poliolefinas que comprenden grupos que contienen silicio reticulables con catalizadores es bien conocida en la técnica. Entre otros, se describe en el documento EP 736 065. Sin embargo, en el caso en que se añaden aditivos adicionales, tales como antioxidantes o pigmentos, a una poliolefina que comprende grupos que contienen silicio reticulables, por lo general, esto tiene que ser llevado a cabo antes de la reticulación. Se ha encontrado que dichos aditivos pueden afectar el rendimiento de la reticulación del catalizador de condensación de silanol, es decir, un mayor tiempo de reticulación, condiciones de reticulación más drásticas (tales como una mayor temperatura y/o una mayor humedad) y/o se requiere de una mayor cantidad de catalizador.

Por lo tanto, existe la necesidad de evitar o, como mínimo, reducir el efecto negativo de los aditivos en el rendimiento de reticulación.

20 Se ha encontrado, sorprendentemente, que con la adición del aditivo como una mezcla madre que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ se puede mejorar el rendimiento de reticulación.

Por lo tanto, la presente invención da a conocer una composición de polietileno que comprende:

25 a) un polietileno que tiene grupos reticulables que contienen silicio (A); y

b) una mezcla madre que comprende

30 - uno o más aditivos; y
- un vehículo que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B).

en la que la cantidad de mezcla madre está en el intervalo del 0,2 al 15% en peso sobre la base de la cantidad total de la composición de poliolefina.

35 Se ha encontrado, sorprendentemente, que mediante la utilización de un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ en la mezcla madre, la mezcla madre añadida, utilizada en una cantidad en el intervalo del 0,2 al 15% en peso sobre la base de la cantidad de la composición de poliolefina, forma una segunda fase. Esto permite la utilización de aditivos que se ven afectados por algo fuera de la mezcla madre, tales como catalizadores de condensación de silanol. Por lo tanto, aunque se forma una segunda fase, se mejora el rendimiento de reticulación de un catalizador de condensación de silanol.

Además, en el caso que la mezcla madre contiene pigmentos, se pueden obtener en dos fases, en la que una fase se reticula y la otra fase se colorea.

45 A menos que se indique lo contrario, a continuación el término "mezcla madre" se refiere a la mezcla madre anterior, que comprende

50 - uno o más aditivos; y
- un vehículo que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B).

En la presente invención, el término "vehículo" se refiere a la totalidad de compuestos poliméricos presentes en la mezcla madre.

55 En el caso que el componente (B) es un copolímero, el contenido de comonomero es preferentemente, como mínimo, el 2,0% en peso, más preferentemente, como mínimo, el 5,0% en peso sobre la base del peso total del componente (B).

60 El contenido de comonomero del componente (B) en caso de que sea un copolímero es preferentemente no más del 25% en peso, más preferentemente no más del 20% en peso, y de la forma más preferente no más del 15% en peso, sobre la base del peso total del componente (B).

El comonomero comprendido en el componente (B) se selecciona preferentemente entre olefinas alfa C₂-C₈, más preferentemente de olefinas alfa C₂-C₄ y de la forma más preferente el comonomero es etileno.

65 Se entenderá que el término "comonomero" implica que el comonomero es diferente del monómero principal en el

polímero. En este sentido "monómero principal" se refiere a que el monómero está presente en una cantidad de más del 50% molar sobre la base de la cantidad total del componente (B). También es posible que estén presentes dos o más comonómeros en el componente (B). Por lo general, no más de cuatro comonómeros están presentes en el componente (B), preferentemente no más de dos comonómeros están presentes en el componente (B) y de la forma más preferente, no más de un comonómero está presente en el componente (B).

Además, el componente (B) puede contener grupos polares, por lo que los grupos polares pueden ser introducidos en el polímero por copolimerización o por injerto.

A continuación, se describen características preferentes en el caso que se introducen grupos polares en el polímero por injerto.

Como agente de injerto, se puede utilizar cualquiera de dichos agentes que la persona experta en la materia sepa que es adecuado para este fin.

Preferentemente, el agente de injerto es un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo tal como un anhídrido, un éster y una sal (tanto metálica como no metálica). Normalmente, el agente de injerto no contiene más de 20 átomos de carbono.

Preferentemente, el grupo insaturado está en conjugación con el grupo carboxílico. Por lo tanto, preferentemente, el agente de injerto contiene el elemento estructural $C=C-COO$.

Entre los ejemplos de agentes de injerto adecuados están ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido náutico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido crotónico, y sus anhídridos, sales metálicas, ésteres de amidas o imidas, entre los cuales son preferentes el ácido maleico y sus derivados, tales como anhídrido maleico, y es particularmente preferente el anhídrido maleico.

El injerto puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica tal como injerto en estado fundido sin disolvente o en solución o dispersión o en un lecho fluidizado. Preferentemente, el injerto se realiza en un extrusor o un mezclador calentado, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos US 3.236.917, US 4.639.495, US 4.950.541 o US 5.194.509. El contenido de estos documentos se incluye en el presente documento como referencia. Preferentemente, el injerto se lleva a cabo en una extrusora de doble husillo, tal como se describe en el documento US 4.950.541.

El injerto se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un iniciador de radicales, pero se lleva a cabo preferentemente en presencia de un iniciador de radicales tales como un peróxido orgánico, peréster orgánico o hidroperóxido orgánico.

La cantidad de dicho agente de injerto añadida al polímero antes del injerto es preferentemente del 0,01 al 3,0% en peso, más preferentemente del 0,03 al 1,5% en peso del polímero del agente de injerto que se aplica.

Los grupos ácidos carboxílicos y/o grupos anhídridos de ácido carboxílico pueden ser introducidos alternativamente en el polímero mediante copolimerización. Entre otras cosas, esto se describe en el documento US 3.723.397.

Generalmente, los mismos compuestos utilizados para el injerto se pueden utilizar también para la copolimerización.

Preferentemente, el comonómero utilizado para la copolimerización es un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo tal como un anhídrido, un éster y una sal (tanto metálica como no metálica). Por lo general, el comonómero no contiene más de 20 átomos de carbono.

Preferentemente, el grupo insaturado está en conjugación con el grupo carboxílico. Por lo tanto, preferentemente, el comonómero contiene el elemento estructural $C=C-COO$.

Se incluyen entre los ejemplos de comonómeros adecuados ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido náutico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido crotónico, y sus anhídridos, sales metálicas, ésteres de amidas o imidas, siendo preferente el ácido maleico y sus derivados tales como anhídrido maleico, y es particularmente preferente el anhídrido maleico.

Los grupos polares en el componente (B) son especialmente ventajosos en el caso que el aditivo es un catalizador de condensación de silanol. Por lo tanto, en una realización preferente el componente (B) comprende grupos polares y el aditivo comprendido en la mezcla madre es un catalizador de condensación de silanol.

Preferentemente, el componente (B) es un homopolímero o copolímero de propileno, más preferentemente un copolímero de propileno según cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente y de la forma más preferente un copolímero de etileno-propileno con un contenido de etileno tal como se definió anteriormente.

En el caso que el componente (B) es un homopolímero o copolímero de propileno, preferentemente, el MFR (230°C, 2,16 kg, ISO 1133) no es mayor de 40 g/10 min, más preferentemente no mayor de 30 g/10 min.

5 Preferentemente, en el caso que el componente (B) es un homopolímero o copolímero de propileno, el MFR (230°C, 2,16 kg, ISO 1133) es, como mínimo, 1,0 g/10 min, más preferentemente, como mínimo, 3 g/10 min.

10 El punto de fusión (T_m) del componente (B) [$T_m(B)$], por lo general, es similar en comparación con el punto de fusión (T_m) del componente (A) [$T_m(A)$]. De este modo se facilita el mezclado y el procesamiento de la composición de polietileno. En este sentido, el término "similar" se refiere a que los puntos de fusión difieren en no más de 60°C.

Preferentemente, $|T_m(A) - T_m(B)| \leq 50^\circ\text{C}$, más preferentemente $|T_m(A) - T_m(B)| \leq 40^\circ\text{C}$ y de la forma más preferente $|T_m(A) - T_m(B)| \leq 30^\circ\text{C}$.

15 Generalmente, el punto de fusión del componente (B) es 110°C o más.

Preferentemente, la composición de polietileno, según la presente invención, se puede obtener mediante mezclado del polietileno con grupos reticulables que contienen silicio y la mezcla madre, por ejemplo, mediante mezclado en seco.

20 La cantidad de mezcla madre es, como mínimo, del 0,2% en peso, preferentemente, como mínimo, del 0,5% en peso, sobre la base de la cantidad total de la composición de polietileno.

La cantidad de mezcla madre no es mayor del 15% en peso, preferentemente no mayor del 10,0% en peso, y más preferentemente no mayor del 6,0% peso, sobre la base de la cantidad total de la composición de polietileno.

25 Preferentemente, el vehículo está presente en una cantidad, como mínimo, del 10% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 20% en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, del 30% en peso, sobre la base del peso total de la mezcla madre.

30 Preferentemente, el vehículo está presente en una cantidad no mayor del 98% en peso, más preferentemente no mayor del 95% en peso, sobre la base del peso total de la mezcla madre.

El vehículo también puede comprender dos o más homopolímeros o copolímeros de olefina alfa C_3 - C_5 diferentes, según las realizaciones anteriores del componente (B). Por lo tanto, por ejemplo, el vehículo puede comprender

- 35
- un homopolímero o copolímero de olefina alfa C_3 - C_5 que contiene grupos polares; y
 - un homopolímero o copolímero de olefina alfa C_3 - C_5 que no contiene ningún grupo polar

en el que ambos polímeros son tal como se definieron anteriormente para el componente (B).

40 Preferentemente, la totalidad de los polímeros (B), según cualquiera de las realizaciones de la presente invención, es, como mínimo, del 95% en peso del vehículo, más preferentemente, como mínimo, del 98% en peso del vehículo y de la forma más preferente, el vehículo consiste en uno o más polímeros (B).

45 En una realización preferente, el vehículo sólo comprende un polímero, según la definición del componente (B), más preferentemente consiste en un polímero, según la definición del componente (B), de la forma más preferente este polímero está libre de grupos polares.

50 La mezcla madre comprende preferentemente aditivos en una cantidad, como mínimo, del 2,0% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 10,0% en peso, y de la forma más preferente, como mínimo, del 35% en peso, basado en el peso total de la mezcla madre.

Preferentemente, la cantidad de aditivos en la mezcla madre no es mayor del 80% en peso, más preferentemente no mayor del 70% en peso, basado en el peso total de la mezcla madre.

55 Generalmente, el aditivo o aditivos comprendidos en la mezcla madre se pueden seleccionar entre:

- 60
- pigmentos;
 - catalizadores de condensación de silanol;
 - estabilizadores de UV; y/o
 - antioxidantes.

Preferentemente, los pigmentos y catalizadores de condensación de silanol no están presentes en la misma mezcla madre. Por lo tanto, en caso que esté presente un pigmento en la mezcla madre, preferentemente no está presente el catalizador de condensación de silanol en la mezcla madre.

65

En caso que esté presente un catalizador de condensación de silanol en la mezcla madre, preferentemente no está presente ningún pigmento en la mezcla madre.

Preferentemente, la composición de polietileno comprende además:

- un catalizador de condensación de silanol y/o un pigmento,

más preferentemente, el catalizador de condensación de silanol o el pigmento es el aditivo en la mezcla madre que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B), más preferentemente la mezcla madre comprende:

- un pigmento o un catalizador de condensación de silanol; y
- opcionalmente, estabilizadores de UV y/o antioxidantes.

Se ha encontrado que el rendimiento de la reticulación se puede mejorar mediante la adición del catalizador de condensación de silanol como mezcla madre que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B), tal como se describe en la presente invención. También se ha encontrado que en caso que esté presente un pigmento y el pigmento se añade como mezcla madre que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B), tal como se describe en la presente invención, el rendimiento de la reticulación utilizando un catalizador de condensación de silanol también se mejora. En este último caso la mejora ya ocurrió en el caso que el polímero vehículo de la mezcla madre que comprende el catalizador de condensación de silanol era un polietileno.

Por lo tanto, la composición de polietileno comprende preferentemente

a) un polietileno que tiene grupos reticulables que contienen silicio (A); y

b) una mezcla madre que comprende

- un catalizador de condensación de silanol;

y, opcionalmente

c) una mezcla madre que comprende

- un pigmento;

en la que, como mínimo, una de las mezclas madre comprende además

- un vehículo que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B)

en la que la cantidad de las mezclas madre está en el intervalo del 0,2 al 15% en peso sobre la base de la cantidad total de la composición de poliolefina.

Una o ambas mezclas madre pueden comprender adicionalmente estabilizadores de UV y/o antioxidantes, preferentemente, los estabilizadores de UV y/o antioxidantes sólo están comprendidos ya sea en la mezcla madre del pigmento o la mezcla madre del catalizador de condensación de silanol, más preferentemente en la mezcla madre que comprende el catalizador de condensación de silanol.

Por lo tanto, en una realización preferente, la mezcla madre que comprende el pigmento está libre de catalizadores de condensación de silanol y la mezcla madre que comprende el catalizador de condensación de silanol está libre de pigmentos.

En caso de que esté presente más de una mezcla madre, la cantidad total de mezclas madre no superará la cantidad de mezclas madre tal como se mencionó anteriormente.

Preferentemente, el catalizador de condensación de silanol es un ácido sulfónico, más preferentemente un ácido sulfónico es un ácido sulfónico orgánico aromático que comprende el elemento estructural (II)



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

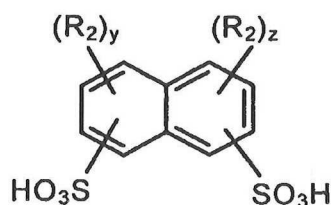
aún más preferentemente, el ácido sulfónico se selecciona entre los siguientes compuestos

- (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 igual o diferente y en el

que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo está en el intervalo de 10 a 80 átomos de carbono;

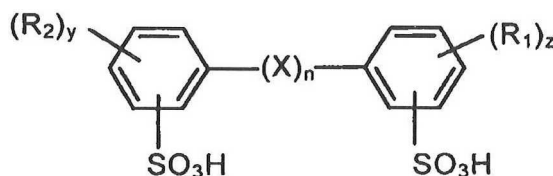
(ii) un ácido arilalquil sulfónico en el que el grupo arilo es fenilo o naftilo y está sustituido con 1 a 4 grupos alquilo en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 átomos de carbono, siendo cada grupo alquilo igual o diferente y en el que el número total de átomos de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

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



(III)

o la estructura (IV):



(IV)

en las que cada uno de R^1 y R^2 son iguales o diferentes y es un grupo alquilo lineal o ramificado con 6 a 16 átomos de carbono, y es 0 a 3, z es 0 a 3 con la condición de que $y + z$ es 1 a 4, n es 0 a 3, X es un resto divalente seleccionado del grupo que comprende $-C(R^3)(R^4)-$, en el que cada uno de R^3 y R^4 es H o independientemente 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 1 a 3 y $-S(O)_2-$, en el que n es 1.

Aún más preferentemente, el ácido sulfónico se selecciona entre compuestos del grupo (ii) y de la forma más preferente, en el ácido sulfónico del grupo (ii) el grupo arilo es fenilo y está sustituido con 1 a 2 grupos alquilo en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 8 a 25 átomos de carbono, siendo cada grupo alquilo igual o diferente y en el que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo está en el intervalo de 12 a 40.

En la presente invención, un "ácido de Lewis" se refiere a una entidad molecular (y las especies químicas correspondientes) que es un aceptor de pares de electrones y, por lo tanto, capaz de reaccionar con una base de Lewis para formar un aducto de Lewis, al compartir el par de electrones proporcionado por la base de Lewis.

En la presente invención, un "ácido de Brønsted" se refiere a una entidad molecular capaz de donar un hidrón (protón) a una base, (es decir, un "donador de hidrones") o las especies químicas correspondientes.

Preferentemente, la composición de polietileno, según la presente invención, no contiene ningún ácido, además de los ácidos de Brønsted.

Por lo tanto, la composición de polietileno, según la presente invención, está libre de compuestos que son ácidos de Lewis pero no de ácidos de Brønsted simultáneamente.

La mezcla madre de catalizador puede comprender además:

- sílice y/o carga.

Si están presentes, la suma de la sílice y la carga está presente preferentemente en una cantidad, como mínimo, del 0,5% en peso, sobre la base de la mezcla madre, más preferentemente en una cantidad, como mínimo, del 1,0% en peso de la mezcla madre.

La carga puede ser de cualquier tipo de talco, mica, montmorillonita, wollastonita, bentonita, sílice, halloysita, caolinita y otros filosilicatos.

Preferentemente, la mezcla madre de catalizador comprende sílice y más preferentemente, la mezcla madre de catalizador comprende sílice, pero no comprende una carga.

5 Preferentemente, la sílice tiene un tamaño de partícula inferior a 20 micrómetros y un área de superficie específica de más de 1 m²/g y menos de 600 m²/g (BET).

10 Si están presentes, preferentemente la suma de sílice y la carga es de no más del 20,0% en peso, sobre la base de la mezcla madre, más preferentemente no más del 10,0% en peso de la mezcla madre y de la forma más preferente no más del 5% en peso.

La mayoría de los pigmentos contienen un colorante responsable del color y un agente para hacer la composición pigmentada más opaca, en adelante denominado "agente opaco". Por lo general, el colorante refleja y absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda de la luz visible, es decir, en el intervalo de 380 nanómetros a 780 nm.

15 Habitualmente, el agente opaco se selecciona entre TiO₂ y/o CaCO₃, de la forma más preferente TiO₂. El TiO₂ también se utiliza para otorgar brillo al pigmento. El CaCO₃ se utiliza a menudo en mezclas con pigmento de dióxido de titanio para la reducción de costes.

20 En el caso que la composición de polímero deba ser sólo más opaca, es posible utilizar un agente opaco como único pigmento.

Por lo tanto, preferentemente el pigmento comprende o consiste en un agente opaco.

25 En una realización preferente, el pigmento consiste en el agente opaco. Preferentemente, el agente opaco se selecciona entre dióxido de titanio y/o CaCO₃ y de la forma más preferente el agente opaco es dióxido de titanio.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que la utilización de un homopolímero o copolímero de una olefina alfa C₃-C₅ como vehículo para una mezcla madre que contiene uno o más pigmentos o uno o más catalizadores de condensación de silanol mejora el rendimiento de la reticulación. Por lo tanto, se puede conseguir un mayor grado de reticulación con la misma cantidad de catalizador de condensación de silanol o incluso menos en condiciones por lo demás idénticas (por ejemplo, temperatura/presión).

35 En caso de que el aditivo sea un catalizador de condensación de silanol, preferentemente la cantidad total de vehículo es, como mínimo, del 75% en peso de la mezcla madre, preferentemente, como mínimo, del 85% en peso de la mezcla madre.

40 En caso de que el aditivo sea un catalizador de condensación de silanol, preferentemente la cantidad total de vehículo es no mayor del 98% en peso, más preferentemente no mayor del 95% en peso, sobre la base del peso total de la mezcla madre.

En caso de que el aditivo sea un pigmento, preferentemente la cantidad total de vehículo es no mayor del 80% en peso de la mezcla madre, preferentemente no mayor del 70% en peso de la mezcla madre.

45 En caso de que el aditivo sea un pigmento, preferentemente la cantidad total de vehículo es, como mínimo, del 20% en peso, aún más preferentemente, como mínimo, del 30% en peso sobre la base del peso total de la mezcla madre.

La composición de la presente invención comprende un polietileno que tiene grupos reticulables que contienen silicio (A).

50 Los grupos reticulables que contienen silicio se pueden introducir en el polietileno mediante copolimerización de monómeros de etileno con comonómeros que tienen un grupo que contiene silicio o mediante injerto, es decir, por modificación química del polímero por adición de un compuesto que tiene un grupo que contiene silicio principalmente en una reacción de radicales. Ambos procedimientos son bien conocidos en la técnica.

55 Los grupos reticulables que contienen silicio, preferentemente, son grupos hidrolizables que contienen silano.

Preferentemente, el polietileno que tiene grupos reticulables que contienen silicio se obtiene por copolimerización. La copolimerización se lleva a cabo preferentemente con un comonómero que tiene un grupos que contienen silicio, estando representado el comonómero por la fórmula

60
$$R^1SiR_q^2Y_{3-q}$$

en la que

65 R¹ es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado, preferentemente un grupo hidrocarbilo etilénicamente insaturado, más preferentemente un grupo vinilo

R^2 es un grupo hidrocarbilo, preferentemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} , más preferentemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ;

- 5 Y, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable, tal como R^3-O- , $R^3-(COO)-$, $(R^3)_xH_{2-x}N$, en el que $x = 1$ ó 2 y R^3 es un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{20} , más preferentemente un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} ;

q es 0, 1 ó 2.

- 10 En la presente invención los grupos hidrocarbilo son grupos univalentes formados al eliminar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo, por ejemplo, etilo, fenilo.

Son ejemplos especiales del compuesto que tiene un grupo que contiene silicio aquellos en los que

- 15 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.

- 20 Un compuesto preferente que tiene un grupo que contiene silicio se representa por la fórmula



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

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

- 30 La copolimerización del etileno y el compuesto que tiene grupos reticulables que contienen silicio puede llevarse a cabo bajo cualquier condición adecuada que resulte en la copolimerización de los dos monómeros. Se describen métodos adecuados en el documento EP 1.923.404.

- 35 Por otra parte, la copolimerización del etileno y el compuesto que tiene grupos reticulables que contienen silicio se puede implementar en presencia de uno o más de otros comonómeros que pueden copolimerizarse con los dos monómeros. Se incluyen entre dichos comonómeros (a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (b) olefinas alfa, tales como propeno, 1-buteno, 1-hexano, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, (c) (met)acrilatos, tales como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato y butil(met)acrilato, (d) ácidos carboxílicos 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.

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

El término "ácido (met)acrílico" pretende abarcar tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico.

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

Por lo general, están presentes no más de dos comonómeros además de etileno y el compuesto que tiene grupos reticulables que contienen silicio en el componente (A), preferentemente está presente no más de un comonómero además de etileno y el compuesto que tiene grupos reticulables que contienen silicio en el componente (A). En una realización preferente, no hay presentes ningún comonómero adicional además de etileno y el compuesto que tiene grupos reticulables que contienen silicio en el componente (A).

- 60 Si está presente, el contenido de comonómeros diferentes del compuesto que tiene grupos reticulables que contienen silicio puede ascender al 70% en peso del componente (A), preferentemente aproximadamente del 0,5 al 35% en peso, más preferentemente aproximadamente del 1 al 30% en peso del componente (A).

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

- 65 El componente (A) contiene preferentemente del 0,001 al 15% en peso del compuesto que tiene grupos reticulables que contienen silicio, más preferentemente del 0,01 al 5% en peso del compuesto que tiene grupos reticulables que

contienen silicio y de la forma más preferente del 0,1 al 2% en peso del compuesto que tiene grupos reticulables que contienen silicio (A).

5 La presente invención se refiere además a una composición de polietileno reticulado que se puede obtener mediante el tratamiento de la composición, según la presente invención, bajo condiciones de reticulación.

La presente invención además se refiere a la utilización de una mezcla madre que comprende

- 10 - un aditivo; y
- un vehículo que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B)

para añadir un aditivo a un polietileno con grupos reticulables que contienen silicio (A), en el que la cantidad de mezcla madre está en el intervalo del 0,2 al 15% en peso sobre la base de la cantidad total de la composición de poliolefina.

15 La presente invención también se refiere a la utilización de un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B) como vehículo para aditivo o aditivos para mejorar el rendimiento de un catalizador de condensación de silanol en la reticulación de una composición de polietileno que comprende además

- 20 - un polietileno con grupos reticulables que contienen silicio (A).

La presente invención es particularmente útil en caso que el aditivo es un pigmento o un catalizador de condensación de silanol.

25 De esta manera, la presente invención se refiere además a lo siguiente:

La utilización de una mezcla madre de pigmento que comprende

- 30 - un pigmento; y
- un vehículo que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B)

para la pigmentación de un polietileno con grupos reticulables que contienen silicio (A), en el que la cantidad de mezcla madre está en el intervalo del 0,2 al 15% en peso sobre la base de la cantidad total de la composición de poliolefina.

35 La utilización de un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B) como vehículo para pigmento o pigmentos para mejorar el rendimiento de un catalizador de condensación de silanol para la reticulación de una composición de polietileno que comprende además

- 40 - un polietileno con grupos reticulables que contienen silicio (A).

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos descritos a continuación.

45 Métodos y ejemplos

Índice de fluidez

50 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 capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C para el polietileno. El MFR puede determinarse a diferentes cargas tales como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁).

Densidad

55 Polietileno de baja densidad (LDPE): la densidad se midió según la norma ISO 1183-2. La preparación de la muestra se llevó a cabo según la norma ISO 1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

Polietileno de procesado a baja presión: la densidad del polímero se midió según la norma ISO 1183 / 1872-2B.

60 Ensayo de alargamiento en caliente

65 Se utilizaron muestras de cinta que se preparan a continuación en la parte experimental en "Preparación de muestras de cinta" para determinar las propiedades de deformación en caliente. Se prepararon tres muestras de esferas fusionadas ("dumb-bells"), tomada a lo largo de la dirección de extrusión, según la norma ISO527 5A a partir de cinta reticulada de espesor de 1,8 ± 0,1 mm. El ensayo de alargamiento en caliente se llevó a cabo según la norma EN60811-2-1 (ensayo de alargamiento en caliente) midiendo la deformación térmica.

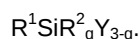
Se marcaron líneas de referencia a 20 mm de distancia en las esferas fusionadas. Cada muestra de ensayo se fijó verticalmente desde su extremo superior en el horno y se unió la carga de 0,2 MPa al extremo inferior de cada muestra de ensayo. Después de 15 min, 200°C en el horno se midió la distancia entre las líneas previamente marcadas y se calculó el porcentaje de alargamiento en caliente, alargamiento %. Para la deformación permanente %, se eliminó la fuerza de tracción (peso) de las muestras de ensayo y después de recuperadas a 200°C durante 5 minutos y, a continuación, se dejaron enfriar a temperatura ambiente hasta la temperatura ambiente. Se calculó la deformación permanente % a partir de la distancia entre las líneas marcadas. Se informó la media de las tres pruebas.

Contenido (% molar) de grupo o grupos silano hidrolizables utilizando análisis de fluorescencia de rayos X:

La muestra de gránulo se presionó hasta obtener una placa de espesor de 3 mm (150°C durante 2 minutos, bajo una presión de 5 bar y se enfrió a temperatura ambiente). Se analizó el contenido átomos de Si por XRF dispersivo de longitud de onda (Espectrómetro de rayos X secuencial AXS S4 Pioneer suministrado por Bruker). La muestra de gránulo se presionó hasta obtener una placa de espesor de 3 mm (150°C durante 2 minutos, bajo una presión de 5 bar y se enfrió a temperatura ambiente).

Generalmente, en el método de XRF, la muestra es irradiada por ondas electromagnéticas con longitudes de onda de 0,01-10 nm. Los elementos presentes en la muestra emitirán, a continuación, radiación de rayos X fluorescente con energías discretas que son características para cada elemento. Mediante la medición de las intensidades de las energías emitidas, se puede realizar el análisis cuantitativo. Los métodos cuantitativos se calibran con compuestos con concentraciones conocidas del elemento de interés, por ejemplo, preparados en un mezclador Brabender.

Los resultados de XRF muestran el contenido total (% en peso) de Si y, a continuación, se calculan como % en peso de grupos reticulables que contienen silicio, por ejemplo,



Punto de fusión (T_m)

La temperatura de fusión (T_m) del copolímero de olefina se determinó según la norma ASTM D 3418. La T_m se midió con un aparato de calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA 820 en muestras de $3 \pm 0,5$ mg. Se obtuvieron curvas de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre -10 y 200°C. Se tomaron las temperaturas de fusión como el pico de endotermas y exotermas.

Contenido del comonomero polar y de olefina alfa

El contenido de comonomero (% en peso) del comonomero polar se determinó de una manera conocida basada en la determinación por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ^{13}C -RMN, tal como se describe en Haslam J., Willis H.A., Squirrel D.C. Identificación y análisis de los plásticos, 2ª ed. Libros Iiffe Londres; 1972. El instrumento FTIR fue un Perkin Elmer 2000, 1scann, resolución de 4 cm^{-1} . El pico para el comonomero utilizado se comparó con el pico de polietileno tal como es evidente para una persona experta (por ejemplo, el pico para acrilato de butilo a 3450 cm^{-1} se comparó con el pico de polietileno a 2020 cm^{-1}). El % en peso se convirtió a % molar mediante cálculo, basado en los moles totales de los monómeros polimerizables.

Un método alternativo para determinar el contenido de comonomero polar, así como el de olefina alfa es utilizar un método de RMN que daría resultados iguales al método de rayos X y FTIR anteriores, es decir, los resultados serían comparables a los propósitos de la invención:

El contenido de comonomero se determinó mediante la utilización de ^{13}C -RMN. Los espectros de ^{13}C -RMN se registraron en un espectrómetro Bruker a 400 MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- d_6 (90/10 p/p). (Ola 27/3 2012)

EJEMPLOS

Componentes utilizados

EVS

Copolímero de etileno-vinil-trimetoxi silano preparado en un proceso de reacción tubular de alta presión, que tiene un contenido de VTMS del 1,35% en peso, un MFR₂ (ISO 1133, 190°C, 2,16 kg) de 1,0 g/10 min y una densidad de 923 kg/m³.

ES 2 525 025 T3

Mezcla madre de catalizador de condensación de silanol (CMB)

- 5 Mezcla madre de catalizador de condensación de silanol que contiene el 1,5% en peso de ácido dodecibenceno sulfónico y el 98,5% en peso de copolímero de etileno-acrilato de butilo preparado en un proceso tubular de alta presión, que tiene un contenido de acrilato de butilo del 17% en peso, un MFR₂ (ISO 1133, 190°C, 2,16 kg) de 7,0 g/10 min y una densidad de 924 kg/m³.

Polyone 2000-WT-50

- 10 Un colorante blanco disponible comercialmente con el nombre comercial Polyone 2000-WT-50, (suministrado por PolyOne Sweden AB) que contiene hasta un 60% en peso de dióxido de titanio y LDPE como vehículo. Contiene pigmentos y aditivos que se conoce que perjudican los ácidos sulfónicos como catalizadores de condensación.

PP-MB1 vendido por Polyone con el nombre de PP86007:

- 15 Una mezcla madre que contiene

- 40% en peso de homopolímero de propileno
- 60% en peso de dióxido de titanio (rutilo)

- 20 PP-MB2 vendido por Polyone con el nombre de PP86014

Una mezcla madre que contiene

- 25 - 40% en peso de homopolímero de propileno
- 60% en peso de dióxido de titanio (rutilo)

Ácido esteárico Palmera B 1800, obtenido de Avokal GmbH

- 30 HDTMS hexadecil trimetoxi silano

Sílice Perkasil 408 PD, una sílice precipitada con un área de superficie alta y un tamaño de partícula fino, obtenida de Grace Davison, WR Grace & Co.-Conn.

- 35 G3003: polipropileno injertado con anhídrido maleico obtenido de Eastman

TD109CF:

- 40 copolímero de olefina alfa de propileno con un MFR (ISO 1133, 230°C, 2,16 kg) de 6,0 g/10 min. Dicho polímero es comercializado por Borealis AG.

RF365MO:

- 45 polipropileno con un MFR (ISO 1133, 230°C, 2,16 kg) de 20,0 g/10 min. Dicho polímero es comercializado por Borealis AG.

EBA 17%

- 50 Copolímero de etileno-acrilato de butilo preparado en un proceso tubular de alta presión que tiene un contenido de acrilato de butilo del 17% en peso, un MFR₂ (ISO 1133, 190°C, 2,16 kg) de 7,0 g/10 min y una densidad de 924 kg/m³.

Mezclado de las mezclas madre

- 55 Las mezclas madre de los catalizadores se mezclaron utilizando un co-amasador BUSS AG de tipo PR46B-11D/H1 (tornillo de 50 mm) y se granularon.

Mezclado de las composiciones

- 60 Los gránulos de EVS, gránulos de CMB y los gránulos de MB coloreados se mezclaron en seco. La mezcla se introdujo en una tolva. Se prepararon muestras de cinta con el contenido, tal como se describe en la tabla 2 mediante mezclado en caliente en una extrusora de cinta (Extrusora Collin Teach-Line, Tipo: E 20 T SCD 15 que tiene la siguiente configuración.

Valores de temperatura fijados [°C]						Extrusora	
Zona						Velocidad	Salida
1	2	3	4	5	6	[rpm]	[kg/h]
60	150	160	170	170	170	30	0,8

Las muestras de cinta obtenidas (con $1,8 \pm 0,1$ mm de espesor) se utilizaron para la reticulación y para determinar el contenido de gel y el alargamiento en caliente.

- 5 La reticulación de las composiciones de la presente invención se llevó a cabo en dos condiciones diferentes: o bien la muestra de cinta obtenida se mantuvo en baño de agua a 90°C o en condiciones ambientales, a 23°C y una humedad relativa del 50%, y se dejó que ocurriera la reticulación durante diferentes períodos de tiempo, según lo especificado en la tabla 2 a continuación. Por consiguiente, se midió el alargamiento en caliente después de la reticulación durante 24 h en baño de agua a 90° C y después de 7 días y 14 días en condiciones ambientales a 23°C.

Tabla 2		RE1	RE2	RE3	IE4	IE5	IE6	IE7
CMB	[% en peso]	5	5	10	5	10	5	10
EVS	[% en peso]	95	94	89	94	89	94	89
Polyone 2000-WT 50	[% en peso]		1	1				
PP-MB1	[% en peso]				1	1		
PP-MB2	[% en peso]						1	1
Alargamiento en caliente								
Agua 24 h / 90°C		34	rotura	Rotura	233	61	158	52
7 días / condiciones ambientales a 23°C		56	rotura	Rotura	84	67	82	67
14 días / condiciones ambientales a 23°C		40	N/A	N/A	57	62	75	62

RE = ejemplo de referencia, IE = ejemplo de la presente invención

Mezclado de las mezclas madre de catalizador (ejemplos de la presente invención y comparativos)

Las mezclas madre de catalizador se mezclaron tal como se describió anteriormente con las concentraciones que se muestran en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3	RE8	RE9	IE10	IE11	IE12	IE13
G3003			25,5	23,5		
EBA 17%	95,6	92	69,5	67,5		
TD109CF					96	
RF365MO						92,5
DDBSA	3,4	3	3	3	3	2,5
Ácido esteárico		4		4		6
HDTMS	1	1	1	1	1	1
Perkasil 408 pd			1	1		

RE ejemplo de referencia; IE ejemplo de la presente invención

Mezclado de las composiciones

Se prepararon muestras de cinta que contienen 94 partes en peso de EVS, 5 partes en peso de la respectiva mezcla madre y 1 parte en peso de Polyone 2000-WT-50 por mezclado en caliente en un extrusor de cinta (Extrusora Collin Teach-Line, Tipo: E 20 T SCD 15 que tiene la siguiente configuración.

Valores de temperatura fijados [°C]						Extrusora	
Zona						Velocidad	Salida
1	2	3	4	5	6	[rpm]	[kg/h]
60	150	160	170	170	170	30	0,8

Las muestras de cinta obtenidas (con $1,8 \pm 0,1$ mm de espesor) se utilizaron para la reticulación y para determinar el contenido de gel y el alargamiento en caliente.

La reticulación de composiciones de la presente invención se llevó a cabo manteniendo la muestra de cinta obtenida en condiciones ambientales, a 23°C y una humedad relativa del 50%, y dejar que la reticulación se produzca durante 7 días.

	RE8	RE9	IE10	IE11	IE12	IE13
Alargamiento en caliente	Rotura	160	90	47	132	63

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno que comprende:

a) un polietileno que tiene grupos reticulables que contienen silicio (A); y

b) una mezcla madre que comprende

- uno o más aditivos; y

- un vehículo que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B).

en la que la cantidad de mezcla madre está en el intervalo del 0,2 al 15% en peso sobre la base de la cantidad total de la composición de poliolefina.

2. Composición de polietileno, según la reivindicación 1, en la que composición de polietileno se puede obtener por mezclado de la poliolefina con grupos reticulables que contienen silicio y la mezcla madre.

3. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad del componente (B) es del 20 al 98% en peso, sobre la base de la cantidad total de la mezcla madre.

4. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende:

- un catalizador de condensación de silanol y/o un pigmento.

5. Composición de polietileno, según la reivindicación 4, en la que el catalizador de condensación de silanol o el pigmento es el aditivo en la mezcla madre que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C₃-C₅ (B).

6. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 4 ó 5, en el que el catalizador de condensación de silanol es un ácido sulfónico.

7. Composición de polietileno, según la reivindicación 6, en la que el ácido sulfónico es un ácido sulfónico orgánico aromático que comprende el elemento estructural (II)



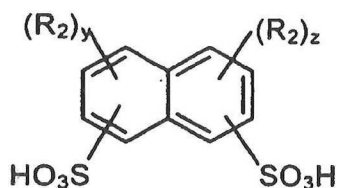
siendo Ar un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido, y x es, como mínimo, 1.

8. Composición de polietileno, según la reivindicación 7, en la que el ácido sulfónico se selecciona de los siguientes compuestos:

(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 igual o diferente y en el que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo está en el intervalo de 10 a 80 átomos de carbono;

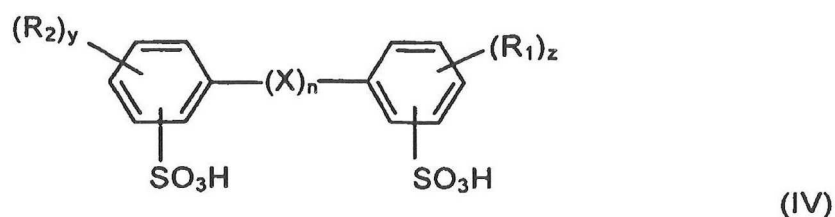
(ii) un ácido arilalquil sulfónico en el que el grupo arilo es fenilo o naftilo y está sustituido con 1 a 4 grupos alquilo en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 átomos de carbono, siendo cada grupo alquilo igual o diferente y en el que el número total de átomos de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

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



(III)

o la estructura (IV):



en las que cada uno de R^1 y R^2 son iguales o diferentes y es un grupo alquilo lineal o ramificado con 6 a 16 átomos de carbono, y es 0 a 3, z es 0 a 3 con la condición de que y + z es 1 a 4, n es 0 a 3, X es un resto divalente seleccionado del grupo que comprende $-C(R^3)(R^4)-$, en el que cada uno de R^3 y R^4 es H o independientemente 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 1 a 3 y $-S(O)_2-$, en el que n es 1.

9. Composición de polietileno, según la reivindicación 8, en la que el ácido sulfónico se selecciona entre los compuestos del grupo (ii).

10. Composición de polietileno, según la reivindicación 9, en la que en el ácido sulfónico del grupo (ii) el grupo arilo es fenilo y está sustituido con 1 a 2 grupos alquilo en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 8 a 25 átomos de carbono siendo cada grupo alquilo igual o diferente y en el que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo está en el intervalo de 12 a 40.

11. Composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que no contiene ningún ácido además de ácidos de Brønsted.

12. Composición de polietileno reticulado que se puede obtener mediante el tratamiento de la composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, bajo condiciones de reticulación.

13. Utilización de una mezcla madre que comprende

- un aditivo; y
- un vehículo que comprende un homopolímero o copolímero de olefina alfa C_3-C_5 (B)

para añadir un aditivo a un polietileno con grupos reticulables que contienen silicio.

en el que la cantidad de mezcla madre está en el intervalo del 0,2 al 15% en peso sobre la base de la cantidad total de la composición de poliolefina.

14. Utilización de un homopolímero o copolímero de olefina alfa C_3-C_5 (B) como vehículo para aditivo o aditivos para mejorar el rendimiento de un catalizador de condensación de silanol en la reticulación de una composición de polietileno que comprende además

- un polietileno con grupos reticulables que contienen silicio.