

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 527**

51 Int. Cl.:

B29C 47/00 (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)
B29L 31/00 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01)
C08K 5/5425 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2014 PCT/EP2014/066297**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024744**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2014 E 14744364 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3036280**

54 Título: **Composición exenta de estaño que contiene catalizador para un proceso Monosil con característica de proceso optimizada**

30 Prioridad:

21.08.2013 DE 102013216504

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**IOANNIDIS, ARISTIDIS;
MIHAILESCU, IOANA-ELENA;
BIELAWSKI, BASTIAN;
MACK, HELMUT y
WEISSENBACH, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 727 527 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

Composición exenta de estaño que contiene catalizador para un proceso Monosil con característica de proceso optimizada

5 La invención se refiere a una composición especial para el empleo en un proceso Monosil para la reticulación de poliolefinas termoplásticas, comprendiendo la composición un contenido en ácido 2-etilhexanoico $[H_3C(CH_2)_3CH(C_2H_5)COOH]$, un contenido en al menos un alcoxisilano monoinsaturado organofuncional y un contenido en al menos un formador de radicales. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados reticulados con silano, o bien productos a base de poliolefinas termoplásticas, bajo uso, o bien empleo de la composición seleccionada, en un proceso Monosil.

10 Para la producción de compuestos poliméricos cargados o no cargados, en especial de polietileno (PE) y sus copolímeros, es conocido emplear compuestos orgánicos de estaño o ácidos sulfónicos aromáticos (Ambicat™, firma Borealis) como catalizadores de condensación de silanol para la reticulación de polietilenos injertados con silano o copolimerizados con silano.

15 Para la realización se puede proceder, a modo de ejemplo, según el proceso Sioplas. En este caso se trata de un procedimiento de dos pasos. En el primer paso se efectúa la producción de un compuesto polimérico, injertándose esencialmente el polímero termoplástico bajo adición de una mezcla de un organoalcoxisilano monoinsaturado, como viniltrialcoxisilano, y un formador de radicales. Un compuesto polimérico obtenido de este modo se puede moldear en un segundo paso bajo adición de un catalizador de hidrólisis y condensación, por regla general un compuesto orgánico de estaño, por medio de extrusión para dar un cuerpo moldeado, a modo de ejemplo un tubo o
20 un cable, y a continuación se reticula bajo influencia de humedad.

La producción de un producto moldeado a base de un polímero termoplástico se puede efectuar igualmente en un procedimiento de un paso, el denominado proceso Monosil. En este caso, el polímero termoplástico bajo adición de una mezcla de un organoalcoxisilano monoinsaturado, como viniltrialcoxisilano, un formador de radicales y un catalizador de hidrólisis y condensación, a modo de ejemplo un compuesto orgánico de estaño, se hace reaccionar
25 esencialmente en una extrusora de husillo calentada, se moldea, y a continuación el cuerpo moldeado se reticula bajo influencia de humedad, a modo de ejemplo en un baño de agua.

El empleo de otras adiciones, o bien otros aditivos, como cargas, pigmentos, antioxidantes, desactivadores metálicos, estabilizadores UV, componentes colorantes, otros agentes, o bien sustancias auxiliares de elaboración, a modo de ejemplo organoalcoxisilanos monoméricos o alcoxisilanos oligoméricos alquil- y/o vinil-funcionales, a modo
30 de ejemplo como capturadores de agua, o como los denominados "Scorch Retarder", como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano u octiltriethoxisilano, o hexadeciltrimetoxisilano o hexadeciltriethoxisilano u octil/metoxisiloxanos u octil/etoxisiloxanos o vinil/metoxisiloxanos o vinil/etoxisiloxanos u octil/vinil/metoxisiloxanos u octil/vinil/etoxisiloxanos, y otros, son posibles en ambos procedimientos citados anteriormente.

No obstante, en los compuestos orgánicos de estaño es desfavorable su toxicidad significativa, mientras que los ácidos sulfónicos se hacen notar por su olor penetrante, que continúa a través de todas las etapas de proceso hasta el producto final. Mediante productos secundarios debidos a la reacción, los compuestos poliméricos reticulados con ácidos sulfónicos no son generalmente apropiados para empleo en el sector de productos alimenticios, o en el sector del abastecimiento de agua potable, a modo de ejemplo para la producción de tuberías de agua potable. Catalizadores de condensación de silanol que contienen estaño habituales son dilaurato de dibutilestaño
40 (dibutylindilaurate, DBTDL) y dilaurato de dioctilestaño (dioctylindilaurate, DOTL), que actúan como catalizador a través de su esfera de coordinación.

De este modo, para la producción de polímeros reticulables por humedad es conocido injertar silanos sobre cadenas poliméricas en presencia de formadores de radicales, y realizar la reticulación por humedad tras la conformación en presencia de los citados catalizadores de hidrólisis de silano y/o catalizadores de condensación de silanol. La
45 reticulación por humedad de polímeros con silanos hidrolizables insaturados se emplea mundialmente para la producción de cables, tubos, espumas, etc. Los procedimientos de este tipo son conocidos bajo el nombre proceso Sioplas (DE 19 63 571 C3, DE 21 51 270 C3, US 3,646,155) y proceso Monosil (DE 25 54 525 C3, US 4,117,195). Mientras que en el procedimiento Monosil se añade el catalizador de reticulación ya en el primer paso de elaboración, en el procedimiento Sioplas se efectúa la adición del catalizador de reticulación solo en el paso subsiguiente. Además, los silanos vinilfuncionales se pueden copolimerizar junto con los monómeros y/o prepolímeros directamente para dar el polímero básico, o acoplar a las cadenas poliméricas mediante el denominado injerto.

El documento EP 207 627 A da a conocer otros sistemas catalizadores que contienen estaño y copolímeros modificados con los mismos, basados en la reacción de óxido de dibutilestaño con copolímeros de etileno-ácido acrílico. El documento JP 58013613 emplea $\text{Sn}(\text{acetilo})_2$ como catalizador, y el documento JP 05162237 enseña el empleo de carboxilatos de estaño, cinc o cobalto junto con grupos hidrocarburo enlazados como catalizadores de condensación de silanol, como maleato de dioctilestaño, óxido de monobutilestaño, dimetiloxibutilestaño o diacetato de dibutilestaño. El documento JP 3656545 emplea cinc y jabones de aluminio, como octilato de cinc, laurato de aluminio, para la reticulación. El documento JP 1042509 da a conocer igualmente el empleo de compuestos de estaño orgánicos, pero también alquiltitanatos basados en compuestos de quelato de titanio, para la reticulación de silanos. Por el documento JP 09-040713 es conocida la producción de poliolefinas modificadas con silanos por medio de reacción de una poliolefina y dos compuestos de silano modificados bajo empleo de un ácido orgánico como catalizador de condensación de silanol.

El documento WO 2010/028876 A1 está orientado esencialmente a la puesta a disposición exenta de metal, en especial exenta de estaño, de productos termoplásticos, y da a conocer exhaustivamente una composición de un compuesto de silano poliinsaturado y un ácido orgánico, en especial ácidos grasos saturados o insaturados, o un compuesto precursor de un ácido orgánico que libera un ácido, así como procedimientos para la producción de compuestos poliméricos, como granulados y/o productos acabados, a partir de polímeros básicos y/o monómeros termoplásticos y/o prepolímero de los polímeros básicos termoplásticos, bajo empleo de la composición, del ácido orgánico o del compuesto precursor que libera este ácido. El documento WO 2010/028876 A1 da a conocer además polímeros producidos de este modo, materiales sintéticos cargados, a modo de ejemplo como granulado, producto acabado, cuerpos moldeados y/o artículos, como tubos o cables. Además se da a conocer un kit que contiene una composición citada en el mismo. Esta enseñanza se orienta preferentemente al procedimiento Sioplas, como se puede extraer de los ejemplos del documento WO 2010/028876 A1. Además, ácido butírico y ácido caprílico resultan ser inapropiados debido a su olor penetrante, en especial en tuberías de agua potable. El especialista también excluye ácidos carboxílicos más cortos debido a su corrosividad. Según la enseñanza del documento WO 2010/028876 A1 se pueden emplear convenientemente ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, así como ácido behénico; respecto a ácido mirístico véase también el documento EP 2 465 897 B1.

En la preparación de silano a partir de un organoalcoxisilano monoinsaturado, un formador de radicales y un catalizador de hidrólisis y condensación, empleada en el procedimiento Monosil, se plantean requisitos especiales por parte del usuario, de modo que dicha preparación de silano (a continuación llamadas también mezcla de silano o mezcla o composición de manera abreviada) es un líquido homogéneo claro y es monofásica, también a una temperatura "invernal" para latitudes templadas, en especial en el intervalo exento de helada alrededor de 6°C , es decir, no se disgrega y posee una estabilidad al almacenamiento a temperatura ambiente de 6 meses, y no se produce una disgregación, o bien precipitados de componentes, tampoco en el caso de almacenaje más frío. Además, respecto a las proporciones de sustancias de empleo en el procedimiento Monosil, la mezcla debía presentar al menos un contenido de 3 % en peso de catalizador de hidrólisis y condensación, para poder garantizar una reticulación suficiente en el producto para una calidad de producto deseada.

Era tarea de la presente invención encontrar y poner a disposición una composición especialmente apropiada para el proceso Monosil, que contiene al menos un organoalcoxisilano monoinsaturado, al menos un formador de radicales y al menos un catalizador de hidrólisis, o bien reticulación, exento de estaño, en especial a partir de la serie de ácidos orgánicos, y que cumple además los citados requisitos respecto al proceso Monosil, para poder elaborar del modo más sencillo posible productos exentos de estaño a base de poliolefinas termoplásticas según el procedimiento Monosil en calidad elevada, en especial para aplicaciones para cables.

La tarea se soluciona mediante la composición según la invención correspondientemente a las características de la reivindicación 1, el procedimiento según la invención con las características de la reivindicación 12, así como los productos según la invención correspondientemente a las características de la reivindicación 14, y también mediante el empleo según la reivindicación 15. De las reivindicaciones subordinadas y de la descripción se pueden extraer formas de realización preferentes.

De este modo se encontró sorprendentemente que el ácido 2-etilhexanoico [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$] es soluble en un alcoxisilano monoinsaturado organofuncional, especial en viniltrimetoxisilano (VTMO), viniltriethoxisilano (VTEO), así como 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO), con proporciones elevadas hasta 60 % en peso, y estable al almacenamiento durante al menos 6 meses, y en tal disolución no se producen precipitados, tampoco a una temperatura de almacenamiento en el intervalo de 6°C . Además se descubrió que el ácido 2-etilhexanoico permanece en disolución también después de 18 horas a 1°C hasta un contenido de 60 % en peso en VTMO, VTEO, así como MEMO. Por el contrario, el ácido mirístico, que ha demostrado ser preferente en el documento EP 2 465 897 B1, presenta precipitados considerables ya con proporciones de 7,8 % en peso en viniltrimetoxisilano a una temperatura de almacenaje de 6°C ; por lo tanto, ácidos grasos más largos, como el ácido láurico y el ácido behénico, tienen probablemente una mala característica de disolución, al menos comparable a la de ácido mirístico. Además, en contrapartida al ácido caprílico, el ácido 2-etilhexanoico tiene la ventaja de ser un líquido a temperatura

ambiente (punto de fusión -59 °C), que se puede manejar muy fácilmente en el funcionamiento cotidiano, y también a muy bajas temperaturas de funcionamiento, preferente en el transporte y la dosificación. Por el contrario, el ácido caprílico, con un punto de fusión de > 31 °C, representaría un desafío costoso en el manejo en la rutina de producción. Para garantizar una dosificación líquida, el ácido caprílico se debería mantener líquido mediante calentamiento permanente, bajo un gran gasto energético. Esto se refiere no solo al depósito, sino también a todas las tuberías de alimentación y bombas que entran en contacto con el ácido caprílico. Otra posibilidad sería la adición de ácido caprílico como producto sólido. En este caso se debía garantizar la estabilidad dimensional de ácido caprílico mediante refrigeración permanente por debajo de la temperatura de fusión. También esto es un proceso muy costoso desde el punto de vista energético y técnico, y poco practicable para garantizar la capacidad de deslizamiento del producto sólido; a modo de ejemplo, se debían refrigerar permanentemente todas las instalaciones de transporte. Constituye otro desafío la solubilidad de ácido caprílico en viniltrimetoxisilano a bajas temperaturas de aproximadamente 1 °C; en este caso se puede verificar una limitación de la solubilidad de ácido caprílico en viniltrimetoxisilano, véase el siguiente ejemplo 2. Precipitados parciales, como se producen en el ejemplo 2D, conducen a una disgregación dentro del envase de producto – habitualmente bidones o IBC (Intermediate Bulk Container). Para evitar tales procesos de disgregación, o bien para asegurar la homogeneidad de la mezcla, durante la elaboración de las mezclas de silano se debía agitar permanentemente el contenido del envase; un gasto adicional considerable respecto a inversiones y consumo de energía, que no es aceptable en el caso del proceso Monosil para la industria. En comparación, una mezcla de 60 % en peso de ácido 2-etilhexanoico y 40 % en peso de viniltrimetoxisilano sigue siendo una disolución clara también después de 18 horas a 1°C, véase el ejemplo 3.

Por lo demás, sorprendentemente se descubrió que la solubilidad de ácido 2-etilhexanoico es considerablemente mejor en comparación con ácido caprílico; esto se considera tanto en disoluciones solo con alcoxisilanos insaturados, véase el ejemplo 3 subsiguiente, como también en las presentes composiciones tras almacenamiento a muy bajas temperaturas (18 horas a 1 °C), véase el ejemplo 4.

De este modo, las presentes composiciones que presentan un contenido en organotrialkoxisilano monoinsaturado, en especial en viniltrimetoxisilano (VTMO), viniltriethoxisilano (VTEO), así como 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO), con proporciones elevadas de ácido 2-etilhexanoico hasta 60 % en peso, representan aún un líquido monofásico claro también a 6°C.

Las composiciones según la invención se distinguen además por extraordinarias propiedades de aplicación en el proceso Monosil, y una calidad excelente de productos obtenidos de este modo.

Sobre esta base, de modo ventajoso se pudo poner a disposición composiciones con

- (i) un contenido en ácido 2-etilhexanoico [H₃C(CH₂)₃CH(C₂H₅)COOH] hasta 60 % en peso,
- (ii) un contenido en al menos un alcoxisilano organofuncional monoinsaturado de la fórmula general I



representando

R¹, independientemente entre sí, un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, R² metilo y siendo x igual a 0 o 2, y

A un grupo olefina de la fórmula (R³)₂C=C(R³)-M_k- con k igual a 0 o 1, donde los grupos R³ son iguales o diferentes, y R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y el grupo M corresponde a un grupo de la serie -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- o -C(O)O-(CH₂)₃-,

- (iii) un contenido en al menos un formador de radicales, y
- (iv) opcionalmente un contenido en al menos otro componente,

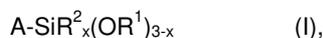
dando por resultado todos los componentes (i) a (iv) en suma 100 % en peso.

Los ensayos en los que se aplicaron composiciones según la invención en el proceso Monosil para la producción de productos exentos de estaño a base de poliolefinas termoplásticas han demostrado de modo ventajoso que ahora también se pueden realizar cantidades de dosificación de preparados de silano exentos de estaño en el proceso Monosil, que son significativos industrialmente. En este caso se ha mostrado sorprendentemente que las propiedades de elaboración, o bien la calidad de productos a base de poliolefinas termoplásticas, se puede mejorar claramente de nuevo frente a un correspondiente preparado de silano, o bien composición que contiene ácido caprílico, mediante el empleo de un preparado de silano que contiene ácido 2-etilhexanoico, como se expone en una solicitud alemana paralela aún no publicada. Mediante el empleo de ácido 2-etilhexanoico, la proporción de componente catalizador en el preparado de silano se puede también ajustar más reducida frente a uno que contiene ácido caprílico, sin reducir las propiedades de reticulación requeridas en el producto.

Por consiguiente, es objeto de la invención una composición para el empleo en un proceso Monosil para la reticulación de poliolefinas termoplásticas, que está caracterizada por que la composición comprende

- (i) un contenido en ácido 2-etilhexanoico [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$] de 5 a 60 % en peso,
 (ii) un contenido en al menos un alcoxilano organofuncional monoinsaturado de la fórmula general I

5



representando

10

R^1 , independientemente entre sí, un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, R^2 metilo y siendo x igual a 0 o 2, y

A un grupo olefina de la fórmula $(\text{R}^3)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{M}_k-$ con k igual a 0 o 1, donde los grupos R^3 son iguales o diferentes, y R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y el grupo M corresponde a un grupo de la serie $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$ o $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$,

15

- (iii) un contenido en al menos un formador de radicales, y
 (iv) opcionalmente un contenido en al menos otro componente,

dando por resultado todos los componentes (i) a (iv) en suma 100 % en peso.

20

En una composición según la invención, el contenido en ácido 2-etilhexanoico [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$] como componente (i) asciende preferentemente a 9 hasta 55 %, de modo especialmente preferente 15 a 45 % en peso, en especial ≥ 20 a 40 % en peso, incluyendo todos los valores numéricos intermedios, en especial – pero no exclusivamente – menciónese 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, así como 39 % en peso – por citar solo algunos.

El contenido en componente (ii) en una composición según la invención asciende preferentemente a 15 hasta 94,95 % en peso. A tal efecto, de la serie de alcoxilanos insaturados organofuncionales de la fórmula general I se selecciona preferentemente viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano o 3-metacriloxitrimetoxisilano como componente (ii).

25

El formador de radicales como componente (iii) en una composición según la invención es de modo apropiado un peróxido orgánico y/o un peréster orgánico, y se selecciona ventajosamente a partir de la serie peroxipivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de terc-butilcumilo, di(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 1,3-di(2-terc-butilperoxiisopropil)benceno, 1,4-di(2-terc-butilperoxiisopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)hexano (3), peróxido de di-terc-amilo, 1,3,5-tris(2-terc-butilperoxiisopropil)benceno, 1-fenil-1-terc-butilperoxifalida, alfa,alfa'-bis(terc-butilperoxi)diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperoxihexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butyl-4,4-di(terc-butilperoxi)valerato, etil-3,3-di(terc-butilperoxi)butilato, 3,3,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano, o una mezcla de al menos dos de los formadores de radicales citados anteriormente.

30

35

El contenido en componente (iii) en una composición según la invención asciende preferentemente a 0,05 hasta 10 % en peso, de modo especialmente preferente 1 a 9 % en peso.

Además, una composición según la invención puede contener como componente (iv) al menos un aditivo y/o mezclas de éstos.

40

A modo de ejemplo – pero no exclusivamente – en una composición según la invención se puede emplear como componente (iv) al menos un aditivo de la serie pentaeritritil-tetraquis[3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato], 2,6 di-terc-butyl-4-metilfenol, octadecil-3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenil)propionato, 4,4'-bis(1,1-dimetilbencil)-difenilamina, N,N'-bis(3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenil)-propionil)-hidrazina, 6,6'-di-terc-butyl-2,2'-tiodi-p-cresol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencil)benceno, tris-(2-terc-butyl-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc-butyl)fenil-5-metil)fenilfosfito, así como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (polimerizada).

45

La composición según la invención se emplea generalmente en forma líquida. No obstante, en algunos casos también es ventajoso – para una dosificabilidad aún más fácil – poner a disposición una composición según la invención sobre un soporte sólido en una formulación sólida espolvoreable, a modo de ejemplo en un material soporte orgánico o inorgánico. El soporte se puede presentar poroso, en forma de partículas, hinchable, o en caso dado en forma de espuma. Como material soporte son apropiadas en especial poliolefinas, como PE, PP o mezclas de polímeros o materiales inorgánicos o minerales, que pueden ser también reforzantes, estirantes, así como ignífugos. Por consiguiente, los materiales soporte pueden ser también al menos una carga, como es habitual en productos de poliolefina cargados termoplásticos, a continuación se especifican éstos más detalladamente: a modo

50

de ejemplo dióxido de titanio (TiO₂), talco, arcilla, cuarzo, caolín, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, bentonita, montmorillonita, mica (mica moscovita), carbonato de calcio (creta, dolomita), pinturas, pigmentos, talco, hollín, SiO₂, ácido silícico precipitado, ácido silícico pirógeno, óxidos de aluminio, como óxido de aluminio alfa y/o gamma, hidróxidos de óxido de aluminio boehmita, barita, sulfato de bario, cal, silicatos, aluminatos, silicatos de aluminio y/o ZnO, o mezclas de los mismos.

En particular cítese como materiales soporte preferentes: ATH (trihidróxido de aluminio, Al(OH)₃), hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) o ácido silícico pirógeno, que se produce a gran escala técnica mediante hidrólisis continua de tetracloruro de silicio en llama de gas detonante. El ácido silícico pirógeno es una modificación amorfa de dióxido de silicio en forma de un polvo suelto, azulado. El tamaño de partícula se sitúa habitualmente en el intervalo de pocos nanómetros, por lo tanto la superficie específica es grande y asciende generalmente a 50 hasta 600 m²/g. En este caso, la absorción de una composición según la invención se basa esencialmente en la adsorción. Los ácidos silícicos de precipitación se producen en general a partir de disoluciones de silicato sódico mediante neutralización con ácidos inorgánicos bajo condiciones controladas. Tras separación de la fase líquida, lavado y secado, el producto bruto se moltura finamente, por ejemplo en molinos de chorro de vapor. También el ácido silícico de precipitación es un dióxido de silicio esencialmente amorfo, que posee generalmente una superficie específica de 50 a 150 m²/g. En general, el silicato de calcio se produce técnicamente mediante fusión de cuarzo o kieselsgur con carbonato, o bien óxido de calcio. El producto desecado cuidadosamente es poroso por regla general, y puede absorber agua o aceites hasta la cantidad ponderal quíntuple. El hollín en sus formas diversas formas comerciales es igualmente apropiado como material soporte, por ejemplo para la producción de revestimientos para cables negros.

Los materiales soporte inorgánicos presentan adecuadamente una cierta porosidad, a modo de ejemplo alrededor de 10 % en volumen. Por lo tanto, la absorción de una composición según la invención se puede efectuar tanto mediante adsorción en la superficie como también mediante adsorción en los poros.

Las poliolefinas porosas, como polietileno (PE) o polipropileno (PP), así como copolímeros, como copolímeros de etileno, se producen con alquenos pobres en carbono, a modo de ejemplo propeno, buteno, hexeno, octeno o acetato de etilvinilo (EVA), mediante técnicas y procedimientos de polimerización especiales. Los tamaños de partícula se sitúan en general entre 3 y < 1 mm, y la porosidad puede ascender a más de 50 % en volumen.

Los materiales soporte sólidos pueden portar en sus superficies grupos que pueden reaccionar con los grupos alcoxi de las mezclas de organosilano insaturadas. De este modo, en resultado el átomo de silicio se puede fijar químicamente sobre la superficie con el grupo funcional unido al mismo. Tales grupos sobre la superficie de la carga son especialmente grupos hidroxilo. Por consiguiente, son cargas preferentes hidróxidos metálicos con proporción estequiométrica o, en sus diferentes etapas de deshidratación, con proporción subestequiométrica de grupos hidroxilo hasta óxidos con relativamente pocos grupos hidroxilo restantes, pero identificables mediante espectroscopía DRIFT-IR. Son ejemplos de cargas apropiadas trihidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de óxido de aluminio (AlOOH.aq), hidróxido de magnesio (MDH), brucita, huntita, hidromagnesita, mica y montmorillonita. Como carga se puede emplear además carbonato de calcio, talco, así como fibras de vidrio. Por lo demás, se pueden emplear los denominados "char former", como polifosfato amónico, estannatos, boratos, talco, o aquellos en combinación con otras cargas. Dichos materiales soporte, o bien cargas, se presentan preferentemente en forma de polvo, partículas, porosos, hinchables o en caso dado en forma de espuma.

Por consiguiente, son materiales soporte especialmente preferentes poliolefinas porosas, como PE, PP, o mezclas de polímeros, hidróxidos de aluminio porosos, hidróxidos de magnesio, ácido silícico pirógeno, ácido silícico precipitado, así como silicatos porosos.

Por lo tanto, correspondientemente a otras formas de realización preferentes, una composición en el sentido de la presente invención puede comprender también una selección de componentes (i), (ii) y (iii), así como al menos otro componente (iv) seleccionado a partir de la serie de aditivos, como antioxidantes, estabilizadores, como desactivadores metálicos, estabilizadores UV, así como otros agentes, o bien sustancias auxiliares de elaboración, y/o mezclas de los mismos.

En una forma de realización especialmente preferente, una composición según la invención comprende

(i) 9 a 40 % en peso de ácido 2-etilhexanoico,

(ii) 15 a 88 % en peso de viniltrimetoxisilano (VTMO) o viniltriétoxosilano (VTEO) o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO),

(iii) 3 a 10 % en peso de peróxido de dicumilo, y

(iv) opcionalmente en suma 0,05 a 15 % en peso de al menos un aditivo o varios aditivos,

5 dando por resultado todos los componentes (i) a (iv) en suma 100 % en peso.

Por consiguiente, una composición según la invención puede contener como otro componente (iv) ventajosamente 0 a 15 % en peso de un desactivador metálico o estabilizador de la serie pentaeritritil-tetraquis[3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato], 2,6 di-terc-butil-4-metilfenol, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, 4,4'-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina, N,N'-bis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionil)-hidrazina, 6,6'-di-terc-butil-2,2'-tiodi-p-cresol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno, tris-(2-terc-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc-butil)fenil-5-metil)fenilfosfito, así como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (polimerizada), dando por resultado todos los componentes (i) a (iv) en suma 100 % en peso.

Además, dicha composición según la invención se puede poner a disposición también sobre un soporte (previamente y a continuación también denominado material soporte), pudiendo ascender la proporción de composición según la invención, referida al soporte, ventajosamente a 10 hasta 50 % en peso, y seleccionándose el soporte a partir de la serie de poliolefinas termoplásticas o materiales soporte inorgánicos, como se indican anteriormente.

De manera apropiada, se puede producir una composición según la invención pesándose los componentes (i) a (iii), así como opcionalmente, en caso dado, (iv), en tanto el componente (iv) sea soluble sin residuo en el preparado de los componentes (i), (ii) y (iii), introduciéndose éstos en una caldera de agitación adecuadamente inerte, y mezclándose preferentemente a temperatura ambiente. Depósito, agitador y objetos de contacto pueden ser, a modo de ejemplo – pero no exclusivamente – de vidrio de cuarzo, de acero esmaltado o de un acero resistente frente a peróxidos, o material sintético. De este modo, las composiciones obtenidas según la invención son generalmente líquidos homogéneos claros monofásicos fácilmente movibles.

No obstante, una composición obtenible de este modo de manera sencilla y económica según la invención se puede aplicar también sobre un material soporte, o bien absorber en un material soporte poroso, absorbente, a modo de ejemplo mediante inmersión, o bien impregnación. De este modo, tras goteo del soporte impregnado, a modo de ejemplo a través de un tamiz, la composición según la invención se puede poner a disposición adicionalmente en una forma sólida soportada homogénea espolvoreable, y fácilmente ponderable y dosificable.

Las composiciones según la invención son apropiadas ventajosamente para la aplicación en un procedimiento Monosil con poliolefinas termoplásticas.

Por consiguiente, también es objeto de la presente invención un procedimiento para la fabricación de productos a base de poliolefinas termoplásticas, haciéndose reaccionar una composición según la invención junto con al menos una poliolefina termoplástica en un proceso Monosil.

De manera apropiada, el procedimiento Monosil según la invención se realiza dosificándose al menos una poliolefina termoplástica y una composición según la invención, así como opcionalmente otros aditivos, en una extrusora de husillo calentada, tratándose la mezcla fundida bajo influencia de la temperatura, transportándose la masa fundida y extrusionándose a través de una herramienta de moldeo, conduciéndose el producto de extrusión a un baño de agua para la reticulación, y dejándose reaccionar el producto de extrusión hasta estabilidad dimensional y secándose a continuación el cuerpo moldeado obtenido de este modo.

Se entiende por poliolefinas termoplásticas en el sentido de la invención preferentemente polietileno (PE) y polipropileno (PP), en especial los tipos PE-LL, PE-LD, PE-LLD, PE-VLD, PE-MD, PE-HD, m-PE, así como mezclas de al menos dos de las poliolefinas citadas anteriormente.

De este modo, conforme al procedimiento Monosil según la invención se pueden producir, por ejemplo, cables de energía para el sector de baja tensión y tensión media, cables para el sector solar, cables ignífugos termoplásticos y reticulados, cables para aplicaciones submarinas, cables de seguridad para el sector minero, en el sector de transportes (por ejemplo tranvía, tren, aeropuertos), cables marinos, cables en el sector de producción de petróleo o en sector minero, cables para automóviles, cables de comunicación, cables de telecomunicación, como cuerpo

moldeado, o bien artículo exento de estaño, y con alta calidad de modo ventajoso. El procedimiento se puede utilizar ventajosamente también para aplicaciones periféricas, como por ejemplo tubos retráctiles para la instalación de cables.

5 Por lo tanto, son igualmente objeto de la presente invención cuerpos moldeados, o bien productos, en especial cables, que son obtenibles conforme al procedimiento según la invención.

Además, es objeto de la presente invención el empleo de una composición según la invención para el empleo en un proceso Monosil para la reticulación de poliolefinas termoplásticas en la producción de productos moldeados por medio de extrusión, a base de poliolefinas termoplásticas, en especial los cables citados anteriormente, pudiendo estar éstos no relleno o rellenos con cargas y/o teñidos por medio de colorantes o pigmentos.

10 De modo ventajoso, como selección de todos los ácidos orgánicos conocidos en el estado de la técnica se ofrece precisamente el ácido 2-etilhexanoico [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$] como catalizador de hidrólisis y reticulación en "preparados de silano", o bien composiciones según la invención para el empleo en el proceso Monosil para la puesta a disposición de productos exentos de estaño a base de poliolefinas termoplásticas, en especial para aplicaciones para cables, distinguiéndose los productos obtenidos de este modo muy especialmente por una calidad superficial relativamente elevada, con propiedades de reticulación normalizadas al mismo tiempo.

15

Ejemplos:

Los siguientes ejemplos explican la presente invención sin limitar el objeto:

Definiciones

Ácidos carboxílicos

20 Ácido caprílico = ácido octanoico, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

Ácido caprílico = ácido decanoico, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$

Ácido láurico = ácido dodecanoico, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$

Ácido mirístico = ácido tetradecanoico, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$

Ácido 2-etilhexanoico = $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$

25 Tles = partes

Este dato significa siempre la proporción (partes en peso) del respectivo aditivo referido a 100 Tle de polímero – en este estudio a modo de ejemplo polietileno (PE). Por ejemplo, a 100 Tle de PE se añaden 1,4 Tle de una mezcla de silanos. Convertido en porcentaje, esto significa entonces:

30 $1,4 \text{ Tle de mezcla de silanos (100 Tle de PE + 1,4 Tle de mezcla de silanos) } \times 100 = 1,38 \text{ \% de mezcla de silanos en el compuesto polimérico total.}$

h = hora(s)

% en peso = porcentaje en peso

Enrollado

35 En este caso se carga granulado de material sintético calentado – 1 h a 70°C en horno de aire circulante – en una botella de material sintético. A continuación se añade la mezcla de silanos requerida para el ensayo al granulado de material sintético calentado, y la botella se coloca sobre una plataforma rotativa. La botella redonda se hace rotar durante 1 h alrededor de su eje longitudinal, y de este modo se mezcla el contenido total de la botella de material sintético. El material sintético caliente succiona la mezcla de silanos y el resultado después de 1 h es un granulado de material sintético seco espolvoreable, que contiene la mezcla de silanos en la proporción requerida, o bien

40 planeada.

Vara de tracción / vara de muestra / cuerpo de ensayo / cuerpo de muestra

5 En este caso se trata de un cuerpo de ensayo que se troquea a partir de una banda extrusionada (cuerpo moldeado) por medio de un dispositivo de punzonado. La forma de la vara de ensayo de tracción se selecciona de modo que la anchura de la vara en los extremos exteriores es considerablemente mayor que en la parte central estrechada. Esto posibilita una carga definida en la parte central de la vara para garantizar la reproducibilidad de las medidas. En esta zona central, estrechada, se colocan las marcas de medición para el ajuste en caliente / ajuste permanente. Para el cálculo de la carga de peso se emplea la superficie de sección transversal (anchura x grosor) de la parte central estrechada, ya que aquí se presenta la carga máxima. Para los ensayos se emplearon cuerpos de ensayo de tipo 5A, según la norma DIN EN ISO 527-2:2012-06 página 10.

10 Ajuste en caliente

15 Se expone una vara de tracción a una carga mecánica definida (0,2 MPa, 15 min a 200°C) en un armario secador ventilado de manera natural, y en este caso se determina la modificación de longitud de la vara de ensayo. La carga por peso necesaria para una sección transversal de vara de tracción rectangular y una carga predeterminada de 0,2 MPa se calcula de la siguiente manera: peso de carga [g] = 20,387 x anchura de vara de tracción [mm] x grosor de vara de tracción [mm] (anchura y grosor se miden respectivamente en la zona estrechada de la vara de tracción). El peso calculado se cuelga en la correspondiente vara de ensayo y se fija todo conjuntamente en el horno de aire circulante a 200°C. La vara de ensayo se señala con dos marcas (20 mm de distancia) antes del almacenamiento. Después de 15 minutos de almacenamiento de la vara de ensayo cargada se mide la distancia de las marcas. Por consiguiente, el ajuste en caliente es la dilatación térmica de las varas de tracción cargadas después de 15 minutos a 200°C y a una carga de 0,2 MPa. El ajuste en caliente se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Ajuste en caliente} = (L_{HS} - 20 \text{ mm}) / 20 \text{ mm} * 100 \text{ [\%]}.$$

En este caso, L_{HS} significa la distancia de marcas en mm después del almacenamiento de 15 min a 200°C y a una carga de 0,2 MPa. Valores de ajuste en caliente $\leq 100 \text{ \%}$ corresponden a una reticulación suficientemente buena.

Ajuste permanente

25 Tras determinación de la modificación de distancia de las marcas de la muestra cargada después de 15 minutos a 200°C y a una carga de 0,2 MPa en el horno de secado, es decir, directamente a continuación de la determinación del ajuste en caliente, se retiran los pesos de las varas de tracción, y las varas de tracción se almacenan posteriormente 5 minutos más sin carga a 200°C en el horno. Después de cinco minutos se extraen las varas de tracción y se dejan enfriar durante 5 minutos a temperatura ambiente. Ahora se mide de nuevo la distancia de las marcas. El ajuste permanente es la dilatación residual de las marcas de las varas de tracción reticuladas. El ajuste permanente se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Ajuste permanente} = (L_{PS} - 20 \text{ mm}) / 20 \text{ mm} * 100$$

35 En este caso, L_{PS} significa la distancia de las marcas en la vara de tracción después de almacenar la vara de tracción 5 min sin carga a 200°C, y finalmente se refrigeró ésta 5 min a RT. Valores de ajuste permanente $\leq 25 \text{ \%}$ corresponden a una reticulación suficientemente buena.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

Ensayo de disolución de ácido mirístico en viniltrimetoxisilano:

40 Se dispusieron 50 g de viniltrimetoxisilano (VTMO) en una botella de vidrio transparente de 100 ml. A continuación se añadió gradualmente el ácido mirístico al silano, y se agitó la botella con la mano hasta que se ajustó un líquido claro. A continuación se almacenó la composición de silano en la nevera a + 6 °C, y se observó cada cierto tiempo. Los detalles y los resultados se indican en la tabla 1.

ES 2 727 527 T3

Tabla 1: estudio de disolución de ácido mirístico en viniltrimetoxisilano

	Ejemplo 1A
	Ácido mirístico en 50,08 g de VTMO
Adición 1 a temperatura ambiente: aprox. 26 °C	Cantidad de adición 3,5 g, líquido claro, se requiere agitación intensiva
Adición 2 a temperatura ambiente: aprox. 26 °C	Otra cantidad de adición 0,29 g, líquido claro, se requiere agitación intensiva
Almacenamiento durante la noche en cámara climatizada a aprox. 23 °C	Se almacenaron las botellas durante 17,1 horas en cámara climatizada a aprox. 23°C. Tras el almacenamiento, las muestras eran aún transparentes sin modificación.
Adición 3 - cámara climatizada: aprox. 23 °C	Otra cantidad de adición 0,5 g de líquido claro, se requiere agitación intensiva
Almacenamiento en nevera a aprox. 6 °C	Fuertes precipitados después de 50 minutos
Proporción porcentual en componente catalizador en VTMO	7,8 % en peso

Resultado del ejemplo 1

Ya después de 50 minutos a 6°C precipita una gran parte de ácido mirístico en la mezcla de silanos. Por consiguiente, no es posible una mezcla de silanos estable con $\geq 7,8$ % en peso de ácido mirístico que soporte las condiciones ambientales reales.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Estudios de disolución de ácido caprínico en viniltrimetoxisilano

Se elaboraron mezclas de viniltrimetoxisilano y ácido caprínico en diferentes proporciones. Las mezclas se produjeron en botellas de vidrio blanco de 20 ml. Se mezcló hasta que se ajustó una disolución estable. A continuación se almacenaron las botellas a 1°C y se valoraron los líquidos después de 2 h, 3,5 h y 18 h.

Tabla 2: resultados de estudios de mezcla de ácido caprínico en viniltrimetoxisilano

Sustancias de empleo	Ejemplo 2A		Ejemplo 2B		Ejemplo 2C		Ejemplo 2D	
Viniltrimetoxisilano (VTMO)	9 g	90 % en peso	8,5 g	85 % en peso	8 g	80 % en peso	7,5 g	75 % en peso
Ácido caprínico	1 g	10 % en peso	1,5 g	15 % en peso	2 g	20 % en peso	2,5 g	25 % en peso
Tras 2 h de almacenamiento a 1 °C	Disolución clara		Disolución clara		Disolución clara		Precipitación, se disuelve de nuevo a temperatura ambiente	
Tras 3,5 h de almacenamiento a 1 °C	Disolución clara		Disolución clara		Disolución clara		Precipitación, se disuelve de nuevo a temperatura ambiente	
Tras 18 h de almacenamiento a 1 °C	Disolución clara		Disolución clara		Precipitación, se disuelve de nuevo a temperatura ambiente		Precipitación, se disuelve de nuevo a temperatura ambiente	

Resultado del Ejemplo 2

Tampoco el ácido caprílico posibilita la producción de disoluciones de VTMO con un contenido más elevado en catalizador, o bien ácido, que son simultáneamente estables a una baja temperatura de almacenamiento.

Ejemplo 3

5 Ensayos de disolución de ácido caprílico y ácido 2-etilhexanoico en alcoxisilanos insaturados

10 Se envasaron respectivamente 4 g de un alcoxisilano insaturado – viniltrimetoxisilano (VTMO), viniltriatoxisilano (VTEO), 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO), respectivamente con 6 g de un ácido carboxílico (ácido caprílico y ácido 2-etilhexanoico), en una botella de vidrio blanco de 20 ml, y se mezclaron bajo agitación. A continuación se almacenaron las botellas a 1°C y se valoraron los líquidos después de 18 h. Los resultados se representan en las tablas 3-1 y 3-2.

Tabla 3-1: resumen de resultados de estudios de disolución de 60 % en peso de ácido caprílico en diversos alcoxisilanos insaturados

Sustancias de empleo	Ejemplo 3A		Ejemplo 3B		Ejemplo 3C	
Viniltrimetoxisilano (VTMO)	4 g	40 % en peso	-	-	-	-
Viniltriatoxisilano (VTEO)	-	-	4 g	40 % en peso	-	-
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO)	-	-	-	-	4 g	40 % en peso
Ácido caprílico	6 g	60 % en peso	6 g	60 % en peso	4 g	60 % en peso
A temperatura ambiente	Disolución clara		Disolución clara		Disolución clara	
Tras 18 h de almacenamiento a 1 °C	Disolución clara		Disolución clara		Parcialmente sólido, se disuelve de nuevo completamente a temperatura ambiente	

15 Tabla 3-2: resumen de resultados de estudios de disolución de 60 % en peso de ácido 2-etilhexanoico en diversos alcoxisilanos insaturados

Sustancias de empleo	Ejemplo 3D		Ejemplo 3E		Ejemplo 3F	
Viniltrimetoxisilano (VTMO)	4 g	40 % en peso	-	-	-	-
Viniltriatoxisilano (VTEO)	-	-	4 g	40 % en peso	-	-
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO)	-	-	-	-	4 g	40 % en peso
Ácido 2-etilhexanoico	6 g	60 % en peso	6 g	60 % en peso	4 g	60 % en peso
A temperatura ambiente	Disolución clara		Disolución clara		Disolución clara	
Tras 18 h de almacenamiento a 1 °C	Disolución clara		Disolución clara		Disolución clara	

Resultado del Ejemplo 3

20 Sorprendentemente, se ha mostrado que que todas las mezclas con ácido 2-etilhexanoico siguen siendo disoluciones claras después de 18 h a 1°C, incluso con una proporción de 60 % en peso, en todos los silanos analizados (VTMO, VTEO, MEMO). También frente a ácido caprílico, en el caso de combinación de materiales con 40 % en peso de ácido, así como MEMO + 60 % en peso de ácido caprílico, se muestra una mejor característica de disolución de ácido 2-etilhexanoico.

25

Ejemplo 4

Estudios de disolución de mezclas con diversos alcoxisilanos insaturados, peróxidos, aditivos y ácidos carboxílicos – comparación ácido caprílico con ácido 2-etilhexanoico

5 Se produjeron silanos con diversos aditivos en botellas de vidrio blanco de 20 ml. Se mezclaron las sustancias de empleo (agitador magnético, aprox. 1 h a temperatura ambiente) hasta que se ajustó una disolución estable. A continuación se almacenaron las botellas a 1°C y se valoraron los líquidos tras 3,5 h. En las Tablas 4-1 (ensayos con ácido caprílico) y la tabla 4-2 (ensayos con ácido 2-etilhexanoico) se enumeran las cargas de mezcla y los resultados correspondientes.

Tabla 4-1: mezclas con diversos alcoxisilanos insaturados, peróxidos, aditivos y ácido caprílico

Sustancias de empleo	Ejemplo 4A		Ejemplo 4B		Ejemplo 4C	
Viniltrimetoxisilano (VTMO)	5 g	50 %	-	-	-	-
Viniltrietoxisilano (VTEO)	-	-	1,5 g	15 %	-	-
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO)	-	-	-	-	4,5 g	45 %
Peróxido de dicumilo	1 g	10 %	-	-	-	-
2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano	-	-	-	-	1 g	10 %
Di(terc-butilperoxiisopropil)benceno	-	-	1 g	10 %	-	-
2,6 di-terc-butil-4-metilfenol	1,5	15 %	-	-	-	-
Pentaeritritil-tetraquis[3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato]	-	-	-	-	0,25 g	2,5 %
4,4-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina	-	-	-	-	0,5 g	5%
Tris-(2-terc-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc-butil)fenil-5-metil)fenilfosfito	-	-	-	-	0,25 g	2,5 %
2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, polimerizada (TMQ)	-	-	1,5 g	15 %	-	-
Ácido caprílico	2,5	25 %	6 g	60 %	3,5 g	35 %
Antes de almacenamiento	Disolución clara		Disolución roja-parduzca		Disolución clara	
Tras 3,5 h de almacenamiento a 1 °C	Disolución clara		Disolución roja-parduzca		Disolución clara	
Tras 18 h de almacenamiento a 1 °C	Disolución clara		Rojo-parduzco "congelado" (sólido)		Disolución clara	

10 Tabla 4-2: mezclas con diversos alcoxisilanos insaturados, peróxidos, aditivos y ácido 2-etilhexanoico

Sustancias de empleo	Ejemplo 4D		Ejemplo 4E		Ejemplo 4F	
Viniltrimetoxisilano (VTMO)	5 g	50 %	-	-	-	-
Viniltrietoxisilano (VTEO)	-	-	1,5 g	15 %	-	-
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO)	-	-	-	-	4,5 g	45 %
Peróxido de dicumilo	1 g	10 %	-	-	-	-
2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano	-	-	-	-	1 g	10 %
Di(terc-butilperoxiisopropil)benceno	-	-	1 g	10 %	-	-
2,6 di-terc-butil-4-metilfenol	1,5	15 %	-	-	-	-
Pentaeritritil-tetraquis[3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato]	-	-	-	-	0,25 g	2,5 %
4,4-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina	-	-	-	-	0,5 g	5 %
Tris-(2-terc-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc-butil)fenil-5-metil)fenilfosfito	-	-	-	-	0,25 g	2,5 %
2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, polimerizada (TMQ)	-	-	1,5 g	15 %	-	-

Sustancias de empleo	Ejemplo 4D		Ejemplo 4E		Ejemplo 4F	
Ácido 2-etilhexanoico	2,5	25 %	6 g	60 %	3,5 g	35 %
Antes de almacenamiento	Disolución clara		Disolución parduzca	roja-	Disolución clara	
Tras 3,5 h de almacenamiento a 1 °C	Disolución clara		Disolución parduzca	roja-	Disolución clara	
Tras 18 h de almacenamiento a 1 °C	Disolución clara		Disolución parduzca	roja-	Disolución clara	

Resultado del Ejemplo 4

- 5 Sorprendentemente, en comparación con ácido caprílico, el ácido 2-etilhexanoico tiene un comportamiento de disolución claramente mejor después de 18 h a 1°C. Mientras que en el caso de ácido caprílico la mezcla 4B (Tabla 4-1) se ha “congelado” después de 18 h a 1 °C, la carga con el ácido 2-etilhexanoico (Ejemplo 4E, Tabla 4-2) permanece en disolución sin modificación. Por consiguiente, el ácido 2-etilhexanoico muestra también en este caso una mejor característica de disolución que el ácido caprílico.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

Reticulación de silano de PE-LLD con ácido mirístico y DBTL como catalizadores:

- 10 Se hizo reaccionar PE-LLD con preparados de silano basados en viniltrimetoxisilano, peróxido de dicumilo y un catalizador de reticulación por medio de una extrusora de husillo calentable, se moldeó y a continuación se reticuló bajo influencia de humedad. Ambos preparados de silano se enumeran en las Tabla 5-1.

Tabla 5-1: composición de silano para el estudio de extrusión

	Ejemplo 5A	Ejemplo 5B
Viniltrimetoxisilano	87,6 % en peso	84,4 % en peso
Peróxido de dicumilo	7,9 % en peso	7,6 % en peso
2,6 di-terc-butil-4-metilfenol	1,0 % en peso	1,0 % en peso
Dilaurato de dibutilestaño (DBTL)	3,5 % en peso	-
Ácido mirístico	-	7,0 % en peso

- 15 La extrusión se efectuó en una extrusora de doble husillo (ZE25, firma Berstorff) con una proporción l/d de 33 y un diámetro de husillo de d = 25 mm. Las composiciones de silano se enrollaron sobre el polietileno (PE-LLD, LL 4004 EL, ExxonMobil Chemical) durante un intervalo de tiempo de aprox. 1 h. Antes del enrollado se calentó el PE a aproximadamente 70 °C aproximadamente durante 1 h. La extrusión se efectuó a un índice de revoluciones de 100 rpm, con el siguiente perfil de temperaturas: -/150/160/200/200/210/210/210 °C. Se extrusionó en banda. Las bandas se reticularon en un baño de agua a 80°C durante 6 h. Antes de la medición del ajuste en caliente y del ajuste permanente se secaron los cuerpos de ensayo reticulados 1 h a 100°C. Los resultados respecto a las extrusiones se enumeran en la Tabla 5-2.
- 20

25

Tabla 5-2: resultados de los estudios de reticulación con ácido mirístico y DBTL como catalizadores.

	Ajuste en caliente [%]		Ajuste permanente [%]	
	0,2 MPa, 15min@200 °C		[%] 5min@200 °C, 5min@RT	
	1,4 Tle	1,6 Tle	1,4 Tle	1,6 Tle
Muestra de DBTL (Ejemplo 5A)	48	38	5	0
Muestra de ácido mirístico (Ejemplo 5B)	roto	roto	-	-

Resultado del Ejemplo 5

5 La proporción de ácido mirístico de 7 % en peso en la mezcla de silanos no es suficiente para obtener una densidad de reticulación suficientemente buena que corresponda al estado de la técnica. Se debe emplear ácido mirístico con proporciones claramente > 7 % en peso para obtener grados de reticulación aceptables. Debido al límite de solubilidad de ácido mirístico en alcoxisilanos insaturados (véase el Ejemplo 1), se está muy limitado en la formulación. Por consiguiente, la solución del planteamiento de problema técnico no es posible prácticamente con el empleo de ácido mirístico.

Ejemplo 6

10 Reticulación con silano de PE-LLD con ácido 2-etilhexanoico como catalizador en comparación con ácido caprílico como catalizador

Se hicieron reaccionar PE-LLD con formulaciones de silano basadas en viniltrimetoxisilano, peróxido de dicumilo y un catalizador de reticulación por medio de una extrusora de husillo calentable, se moldearon y a continuación se reticularon bajo influencia de humedad. Se analizaron comparativamente entre sí los catalizadores ácido 2-etilhexanoico y ácido caprílico. Los preparados de silano probados se enumeran en la Tabla 6-1.

15 Tabla 6-1: preparados de silano para los ensayos de reticulación en el proceso Monosil - ácido caprílico y ácido 2-etilhexanoico como catalizadores de reticulación

Sustancias de empleo	Ejemplo 6A	Ejemplo 6B	Ejemplo 6C
	9,1 % en peso de ácido 2-etilhexanoico	25 % en peso de ácido caprílico (ejemplo comparativo)	25 % en peso de ácido 2-etilhexanoico
Viniltrimetoxisilano	82,8 % en peso	68,2 % en peso	68,2 % en peso
2,6-di-terc-butil-4-metilfenol	0,9 % en peso	0,4 % en peso	0,4 % en peso
Peróxido de dicumilo	7,2 % en peso	6,4 % en peso	6,4 % en peso
Ácido caprílico	-	25 % en peso	-
Ácido 2-etilhexanoico	9,1 % en peso	-	25 % en peso

20 La extrusión se efectuó en una extrusora de doble husillo (ZE25, firma Berstorff) con una proporción l/d de 33 y un diámetro de husillo de d = 25 mm. Las composiciones de silano se enrollaron sobre el polietileno (PE-LLD, LL 4004 EL, ExxonMobil Chemical) durante un intervalo de tiempo de aprox. 1 h. Antes del enrollado se calentó el PE a aproximadamente 70 °C aproximadamente durante 1 h. La extrusión se efectuó a un índice de revoluciones de 100 rpm, con el siguiente perfil de temperaturas: -/150/160/200/200/210/210/210 °C. Se extrusionó en banda. Las bandas se reticularon en un baño de agua a 80°C durante 6 h. Antes de la medición del ajuste en caliente y del ajuste permanente se secaron los cuerpos de ensayo reticulados 1 h a 100°C. Los resultados respecto a las extrusiones se enumeran en las Tabla 6-2.

Tabla 6-2: resultados del estudio de elaboración y reticulación de PE-LLD en el procedimiento Monosil, con ácido caprílico y ácido 2-etilhexanoico como catalizadores de reticulación

Cantidad de adición de mezcla de silano	Ejemplo 6A	Ejemplo 6B	Ejemplo 6C
		9,1 % en peso de ácido 2-etilhexanoico	25 % en peso de ácido caprílico
	Presión de cabeza (valores medios) durante la extrusión [bar]		
1,2 Tle	30 bar	No extrusionado	31 bar
1,4 Tle	32 bar	No extrusionado	33 bar
1,6 Tle	31 bar	32 bar	32 bar
1,8 Tle	30 bar	45 bar	33 bar
2,0 Tle	33 bar	47 bar	35 bar
Calidad de banda (todas las cargas)	Superficies lisas	Rasgada y ondulada	Superficies lisas
	Ajuste en caliente (valores medios, 6hz@80 °C, H ₂ O) [%]		
1,2 Tle	No determinable	No extrusionado	143 %
1,4 Tle	185 %	No extrusionado	95 %
1,6 Tle	97 %	85 %	71 %
1,8 Tle	73 %	82 %	75 %
2,0 Tle	70 %	68 %	73 %
	Ajuste permanente (valores medios, 6hz@80 °C, H ₂ O) [%]		
1,2 Tle	No determinable	No extrusionado	23 %
1,4 Tle	23 %	No extrusionado	15 %
1,6 Tle	12 %	21 %	8 %
1,8 Tle	10 %	15%	10 %
2,0 Tle	8 %	13 %	10 %

5 Resultados del Ejemplo 6

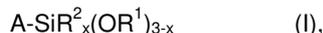
Se ha mostrado que tanto ácido caprílico como también ácido 2-etilhexanoico se pueden emplear como catalizadores exentos de estaño. No obstante, durante la extrusión se ha mostrado sorprendentemente que todas las cargas con ácido 2-etilhexanoico, independientemente de la cantidad de dosificación y en comparación con ácido caprílico, posibilitan una elaboración de producto más cuidadosa. Esto se refleja muy claramente en las presiones de cabeza en la salida de la extrusora durante la extrusión. Mientras que todas las cargas con ácido 2-etilhexanoico en el intervalo de 30 a 35 bar, la presión de cabeza en las cargas con ácido caprílico aumenta significativamente de 32 a 47 bar. El motivo de estas altas presiones es una viscosidad de fusión elevada. Ésta conduce a bandas, o bien productos insatisfactorios, rugosos y rasgados, también durante la extrusión en el caso de cargas con ácido caprílico. Las bandas, o bien los productos de las cargas con ácido 2-etilhexanoico eran de excelente calidad en su totalidad, con grados de reticulación simultáneamente muy elevados.

Una presión de cabeza elevada significa en la práctica una carga de material de herramientas y el producto final significativamente más elevada, durante la producción. En el caso de herramientas e instalaciones de producción, esto significa a su vez un desgaste claramente más elevado y una frecuencia de mantenimiento / intensidad de mantenimiento claramente más elevada. En el caso de superficies de productos de extrusión, frecuentemente se producen defectos considerables inaceptables en el producto. La elevada viscosidad y la capacidad de extrusión, más complicada en el caso de mezclas de ácido caprílico, afecta también en gran medida a la velocidad de extrusión, y por consiguiente influye directamente sobre la productividad. En contrapartida, con las mezclas con ácido 2-etilhexanoico se puede producir con velocidades claramente más elevadas en calidad elevada, lo que posibilita ventajosamente una productividad y calidad de producto muy elevadas.

REIVINDICACIONES

1.- Composición para el empleo en un proceso Monosil para la reticulación de poliolefinas termoplásticas, caracterizada por que la composición comprende

- 5 (i) un contenido en ácido 2-etilhexanoico [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$] de 5 a 60 % en peso,
 (ii) un contenido en al menos un alcoxisilano organofuncional monoinsaturado de la fórmula general I



representando

- 10 R^1 , independientemente entre sí, un resto hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, R^2 metilo y siendo x igual a 0 o 2, y
 A un grupo olefina de la fórmula $(\text{R}^3)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{M}_k$ con k igual a 0 o 1, donde los grupos R^3 son iguales o diferentes, y R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y el grupo M corresponde a un grupo de la serie $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$ o $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$,
 15 (iii) un contenido en al menos un formador de radicales, y
 (iv) opcionalmente un contenido en al menos otro componente,

dando por resultado todos los componentes (i) a (iv) en suma 100 % en peso.

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el contenido en ácido 2-etilhexanoico como componente (i) asciende a 15 hasta 45 % en peso.

- 20 3.- Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el contenido en componente (ii) asciende a 15 hasta 94,95 % en peso.

4.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el contenido en componente (iii) asciende a 0,05 hasta 10 % en peso.

- 25 5.- Composición según la reivindicación 4, caracterizada por que el componente formador de radicales (iii) es un peróxido orgánico y/o un peréster orgánico, y se selecciona a partir de la serie peroxipivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de terc-butilcumilo, di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, 1,3-di(2-terc-butilperoxiisopropil)benzeno, 1,4-di(2-terc-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)hexano (3), peróxido de di-terc-amilo, 1,3,5-tris(2-terc-butilperoxiisopropil)benzeno, 1-fenil-1-terc-butilperoxifitalida, alfa, alfa'-bis(terc-butilperoxi)diisopropilbenzeno, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperoxihexano, 1,1-bi(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-di(terc-butilperoxi)valerato, etil-3,3-di(terc-butilperoxi)butilato, 3,3,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano, o una mezcla de al menos dos de los formadores de radicales citados anteriormente.
- 30

6.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la composición contiene como componente (iv) al menos un aditivo y/o mezclas de éste.

- 35 7.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la composición comprende como componente (iv) al menos un aditivo de la serie pentaeritritil-tetraquis[3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato], 2,6 di-terc-butil-4-metilfenol, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, 4,4'-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina, N,N'-bis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionil)-hidrazina, 6,6'-di-terc-butil-2,2'-tiodi-p-cresol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, tris-(2-terc-butil-4-tio-(2'-metil-4-hidroxi-5'-terc-butil)fenil-5-metil)fenilfosfito, así como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (polimerizada).
- 40

8.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el componente (ii) se selecciona a partir de la serie viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, así como 3-metacriloxitrimetoxisilano.

9.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la composición comprende

- (i) 9 a 40 % en peso de ácido 2-etilhexanoico [$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$],
 45 (ii) 15 a 88 % en peso de viniltrimetoxisilano o viniltriethoxisilano o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,

(iii) 3 a 10 % en peso de peróxido de dicumilo, y

(iv) opcionalmente en suma 0,05 a 15 % en peso de al menos un aditivo o varios aditivos,

dando por resultado todos los componentes (i) a (iv) en suma 100 % en peso.

5 10.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que la composición contiene como otro componente (iv) 0 a 10 % en peso de un estabilizador o desactivador metálico de la serie pentaeritritil-tetraquis[3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato], 2,6 di-terc-butil-4-metilfenol, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, 4,4'-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina, N,N'-bis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionil)-hidrazina, 6,6'-di-terc-butil-2,2'-tiodi-p-cresol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, tris-(2-terc-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc-butil)fenil-5-metil)fenilfosfito, así como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (polimerizada), dando por resultado todos los componentes (i) a (iv) en suma un 100 % en peso.

11.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que la composición se pone a disposición sobre un sustrato, seleccionándose el material del sustrato a partir de la serie de poliolefinas termoplásticas y de materiales soporte inorgánicos, y ascendiendo la cantidad de composición, referida al soporte, a 10 hasta 50 % en peso.

15 12.- Procedimiento para la fabricación de productos a base de poliolefinas termoplásticas, haciéndose reaccionar una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11 junto con al menos una poliolefina termoplástica en un proceso Monosil.

20 13.- Procedimiento Monosil según la reivindicación 12, caracterizado por que se dosifica al menos una poliolefina termoplástica y una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, así como al menos otros aditivos, en una extrusora de husillo calentada, se trata la mezcla fundida en la misma bajo influencia de temperatura, se transporta la masa fundida y se extrusiona a través de una herramienta de moldeo, se conduce el producto de extrusión a un baño de agua para la reticulación, y se deja reaccionar el producto de extrusión hasta estabilidad dimensional, y a continuación se seca el cuerpo moldeado obtenido de este modo.

14.- Cuerpo moldeado obtenible según la reivindicación 12 o 13.

25 15.- Empleo de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 11 para el empleo en el proceso Monosil para la reticulación de poliolefinas termoplásticas en la fabricación de productos moldeados por medio de extrusión, en especial cables, a base de poliolefinas termoplásticas, pudiendo estar éstos no rellenos o rellenos con cargas y/o teñidos por medio de colorantes o pigmentos.