

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 898**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

C08L 43/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/EP2014/078325**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091706**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14814867 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3083817**

54 Título: **Composición polimérica que comprende una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables y catalizador**

30 Prioridad:

18.12.2013 EP 13197978

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

16.10.2023

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**FAGRELL, OLA;
HELLSTRÖM, STEFAN;
SULTAN, BERNT-ÅKE;
NYLANDER, PERRY;
ANKER, MARTIN;
DAHLEN, KRISTIAN y
HERMANSSON, ÅSA**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 950 898 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 polimérica que comprende una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables y catalizador

5

Sector de la invención

La presente invención se refiere a una nueva composición polimérica, a un artículo, por ejemplo, un recubrimiento, un alambre o un cable, que comprende la composición polimérica, a un procedimiento para fabricar un artículo y a la utilización de la composición polimérica.

10

Estado de la técnica anterior

Es conocida la reticulación de polímeros por medio de aditivos. La reticulación mejora las propiedades del polímero, tales como la resistencia mecánica y la resistencia al calor.

15

Los polímeros considerados normalmente como termoplásticos, y no reticulables, se pueden convertir también en reticulables introduciendo grupos reticulables en el polímero. Entre los ejemplos de los mismos están las composiciones poliméricas que comprenden poliolefinas, tales como polietilenos, en las que se han introducido compuestos de silano como grupos reticulables, por ejemplo, mediante injerto de compuestos de silano en una poliolefina preparada o mediante la copolimerización de una olefina y un compuesto de silano. Dichas técnicas son conocidas, por ejemplo, a partir de las Patentes US4413066, US4297310, US4351876, US4397981, US4446283 y US4456704.

20

La reticulación de composiciones poliméricas que comprenden grupos silano hidrolizables con catalizadores es conocida en la técnica, véase, por ejemplo, la Patente EP0736065. Es conocido además que el procedimiento de reticulación se puede llevar a cabo de manera ventajosa en presencia de catalizadores de condensación de silanol ácidos. Los catalizadores de condensación de silanol ácidos permiten la reticulación de composiciones poliméricas que contienen silano ya a temperatura ambiente (aproximadamente, de 20 a 25 °C). Se dan a conocer ejemplos de dichos catalizadores de condensación de silanol ácidos, que son ácidos sulfónicos orgánicos, o precursores de dichos ácidos, por ejemplo, en las Patentes WO95/17463, EP1309631, EP1309632 y EP1849816.

25

30

La Patente EP1862500 describe una composición polimérica que comprende un polímero reticulable de silano utilizado para fabricar cables. La composición polimérica se prepara añadiendo una poliolefina que contiene grupos silano hidrolizables a una mezcla madre (*masterbatch*) que comprende un copolímero de etileno-acrilato, un catalizador de ácido sulfónico y un compuesto que contiene silano como agente desecante. La composición polimérica está en la forma de una mezcla madre. El catalizador presente en la composición de la mezcla madre es, preferentemente, un compuesto orgánico de ácido sulfónico aromático. Uno de los compuestos de ácido sulfónico preferentes es un ácido alquil naftilsulfónico, en el que el grupo alquilo comprende 12 átomos de carbono.

35

40

La Patente EP2508558 describe una composición polimérica que comprende una poliolefina que contiene grupos silano hidrolizables, un compuesto retardante de la combustión (*scorch*) y un catalizador de condensación de silanol. El catalizador de condensación de silanol puede ser un compuesto sulfónico aromático de fórmula general $Ar(SO_3H)_x$, en la que $x > 1$. El compuesto retardante de la combustión puede ser hexadecil trimetoxisilano HDTMS.

45

Además, el catalizador de condensación necesita mostrar una buena compatibilidad con el sistema polimérico reticulable utilizado. También se desea que el catalizador de condensación y el sistema polimérico reticulable consigan conjuntamente una reticulación eficaz, tanto en lo que se refiere a la velocidad de reticulación como al grado de reticulación obtenido, y que la composición polimérica permita una producción sin combustión del artículo polimérico. Dado que se necesita agua, además de la funcionalidad de silano y el catalizador, para la hidrólisis y condensación de silano, es necesario controlar el agua durante la fabricación del artículo polimérico. Si hay presentes cantidades significativas de agua, las reacciones de reticulación comenzarán ya durante la fabricación del artículo polimérico, por ejemplo, durante la extrusión, lo que da como resultado geles prerreticulados, es decir, combustión.

50

55

Descripción de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que este objetivo se puede lograr utilizando una composición polimérica que comprende un agente desecante que contiene silano, un catalizador de condensación de silanol específico del tipo ácido de Brønstedt que tiene un contenido de agua del 0,1 % en peso o inferior. La composición polimérica a la que se refiere la presente invención permite una reducción significativa del contenido de agua, lo que permite un excelente control del agua durante la fabricación del artículo polimérico y una producción sin combustión. Además, el bajo contenido de agua dará una mayor estabilidad de

60

65

almacenamiento de la mezcla madre de catalizador con respecto a la absorción de agua, en relación con el mantenimiento de una producción sin combustión.

5 Además, el catalizador se añade a la composición polimérica que comprende un agente desecante que contiene silano a través de una mezcla madre de catalizador. Para una reticulación adecuada, es esencial que la mezcla madre del catalizador se mezcle y se distribuya uniformemente en la resina base, de manera que el catalizador tenga una distancia corta con los grupos silano y pueda migrar fácilmente a los mismos en la composición polimérica, es decir, la resina base. Además, para recibir una superficie del cable buena y lisa, a partir de la masa fundida que comprende la resina base, el catalizador y, posiblemente también, una mezcla madre de color, se requiere una buena homogeneización de la masa fundida. Las condiciones de procesamiento, tales como el diseño del husillo extrusor, la longitud de la extrusora, la velocidad del husillo y las temperaturas de fusión son parámetros esenciales para recibir dicha masa fundida homogeneizada, pero también es esencial que la resina base y las mezclas madres se mezclen fácilmente entre sí y formen una mezcla estable. Una mezcla madre de catalizador de ejemplo comprende una olefina, que se puede añadir a la composición polimérica en forma líquida o sólida. Si la mezcla madre de catalizador es sólida, un portador de ejemplo es un polietileno.

De este modo, la presente invención da a conocer una nueva composición polimérica que promueve de manera eficaz el rendimiento de reticulación deseado y produce un producto polimérico reticulado sin combustión.

La nueva composición polimérica comprende un agente desecante que contiene silano y, como mínimo, un catalizador de condensación de silanol, en el que cada catalizador tiene un contenido de agua que es del 0,1 % en peso o inferior, y se selecciona entre:

25

i) un compuesto de fórmula I



30

o un precursor del mismo, en el que

Ar es un arilo sustituido con 1 a 4 grupos alquilo, en el que el arilo es fenilo o naftilo, y en el que cada grupo alquilo es, de manera independiente, un alquilo lineal o ramificado con 10 a 30 carbonos, en el que el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el intervalo de 20 a 80 carbonos;

35

ii) un derivado de i) seleccionado entre el grupo que consiste en un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado con epoxi y una sal de amina del mismo que es hidrolizable al correspondiente compuesto de fórmula I; y

40

iii) una sal metálica de i), en la que el ion metálico se selecciona entre el grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y zinc.

La composición polimérica de la presente invención comprende un agente desecante que contiene silano. El agente desecante que contiene silano reduce el contenido de agua libre de la composición polimérica. Además, el agente desecante que contiene silano puede ser, por ejemplo, hexadeciltrimetoxisilano HDTMS o viniltrimetoxisilano (VTMS) o viniltrietoxisilano (VTES). En una realización adicional de la presente invención, el agente desecante que contiene silano es HDTMS. En aún otra realización adicional de la presente invención, el agente desecante que contiene silano es un anhídrido.

50

La composición polimérica de la presente invención comprende también "como mínimo, un catalizador de condensación de silanol", en el que cada catalizador tiene un contenido de agua que es del 0,1 % en peso o inferior, y se selecciona entre:

55

i) un compuesto de fórmula I



o un precursor del mismo, en el que

60

Ar es un arilo sustituido con 1 a 4 grupos alquilo, en el que el arilo es fenilo o naftilo, y en el que cada grupo alquilo es, de manera independiente, un alquilo lineal o ramificado con 10 a 30 carbonos, en el que el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el intervalo de 20 a 80 carbonos;

65

ii) un derivado de i) seleccionado entre el grupo que consiste en un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado con epoxi y una sal de amina del mismo que es hidrolizable al correspondiente compuesto de fórmula I; y

iii) una sal metálica de i), en la que el ion metálico se selecciona entre el grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y zinc.

5 Además, cada catalizador de los “como mínimo, un catalizador de condensación de silanol” tiene un contenido de agua que es del 0,1 % en peso o inferior. Dicho contenido de agua se puede conseguir de cualquier manera adecuada conocida por un experto en la materia, por ejemplo, secando el catalizador de condensación de silanol y/o utilizando un proceso de secado, por ejemplo, que comprende el secado previo de los reactivos y la reacción en atmósfera inerte, en la preparación del catalizador de condensación de silanol.

Ar del compuesto de fórmula I, puede comprender también, además de los sustituyentes de “1 a 4 grupos alquilo”, de manera opcional, otros sustituyentes adecuados.

15 Una realización de la presente invención da a conocer una composición polimérica, tal como se ha descrito en el presente documento, en la que dicho catalizador de condensación de silanol se selecciona entre a) ácidos naftilsulfónicos alquilados en C₁₂;

20 b) un derivado de a) seleccionado entre el grupo que consiste en un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado con epoxi y una sal de amina del mismo que es hidrolizable al correspondiente compuesto a); y/o

25 c) una sal metálica de a), en la que el ion metálico se selecciona entre el grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y zinc.

Una realización adicional de la presente invención da a conocer una composición polimérica, tal como se ha descrito en el presente documento, en la que dicho catalizador de condensación de silanol se selecciona entre ácidos naftilsulfónicos alquilados en C₁₂.

30 En realizaciones adicionales de la presente invención, cada uno de los “como mínimo, un” catalizador de condensación de silanol de la composición polimérica tiene un contenido de agua que es del 0,09 % en peso o inferior; 0,08 % en peso, o inferior; 0,07 % en peso, o inferior; 0,06 % en peso, o inferior; o, de manera alternativa, 0,05 % en peso, o inferior.

35 Una realización adicional de la presente invención da a conocer una nueva composición polimérica, en la que la composición polimérica es una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol y promueve de manera eficaz el rendimiento de reticulación deseado y produce un producto polimérico reticulado sin combustión.

40 La nueva composición polimérica, que es una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol, comprende una matriz, un agente desecante que contiene silano y, como mínimo, un catalizador de condensación de silanol, en la que cada catalizador tiene un contenido de agua que es del 0,1 % en peso o inferior, y se selecciona entre:

45 i) un compuesto de fórmula I



o un precursor del mismo, en el que

50 Ar es un arilo sustituido con 1 a 4 grupos alquilo, en el que el arilo es fenilo o naftilo, y en el que cada grupo alquilo es, de manera independiente, un alquilo lineal o ramificado con 10 a 30 carbonos, en el que el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el intervalo de 20 a 80 carbonos;

55 ii) un derivado de i) seleccionado entre el grupo que consiste en un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado con epoxi y una sal de amina del mismo que es hidrolizable al correspondiente compuesto de fórmula I; y

60 iii) una sal metálica de i), en la que el ion metálico se selecciona entre el grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y zinc.

Además, cuando la composición polimérica de la presente invención es una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol que comprende, además, una matriz, la composición polimérica puede ser adicionalmente tal como se ha descrito en cualquier realización del presente documento.

65 La matriz puede ser, por ejemplo, una matriz de olefina o una matriz polimérica. Además, la matriz puede

estar en forma líquida o sólida. Cuando la matriz es una matriz polimérica, la matriz polimérica puede comprender, por ejemplo, una poliolefina, por ejemplo, un polietileno, que puede ser un homopolímero o copolímero de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad, o un copolímero de polietileno-acrilato de metilo, etilo o butilo que contiene del 1 al 50 por ciento en peso del acrilato, o cualquier mezcla de los mismos. Además, la matriz polimérica puede comprender un polietileno de alta o media densidad. Además, la matriz polimérica puede comprender un polímero bimodal.

La nueva composición polimérica, que es una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol, comprende una matriz polimérica, un agente desecante que contiene silano y, como mínimo, un catalizador de condensación de silanol, en el que cada catalizador tiene un contenido de agua que es del 0,1 % en peso o inferior, y se selecciona entre:

i) un compuesto de fórmula I



o un precursor del mismo, en el que

Ar es un arilo sustituido con 1 a 4 grupos alquilo, en el que el arilo es fenilo o naftilo, y en el que cada grupo alquilo es, de manera independiente, un alquilo lineal o ramificado con 10 a 30 carbonos, en el que el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el intervalo de 20 a 80 carbonos;

ii) un derivado de i) seleccionado entre el grupo que consiste en un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado con epoxi y una sal de amina del mismo que es hidrolizable al correspondiente compuesto de fórmula I; y

iii) una sal metálica de i), en la que el ion metálico se selecciona entre el grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y zinc.

En una realización adicional de la presente invención, la composición polimérica es una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol que comprende, además, una matriz polimérica.

Cuando la composición polimérica, según la presente invención, es una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol, dicha mezcla madre de catalizador de condensación de silanol es una mezcla que comprende el agente desecante que contiene silano y el "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol, es decir, el compuesto de fórmula I, ambos en forma concentrada en dicha matriz. Además, cada uno de los "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol tiene también un contenido de agua que es del 0,1 % en peso o inferior en dicha matriz.

Además, cuando la composición polimérica, según la presente invención, es una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol, dicha mezcla madre de catalizador de condensación de silanol se puede producir combinando el agente desecante que contiene silano, el "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol y, de manera opcional, cualquier otro aditivo con una resina polimérica (es decir, una resina portadora), de manera que la resina polimérica conforma la matriz.

Los aditivos opcionales adicionales pueden ser, por ejemplo, termoplásticos miscibles, antioxidantes, estabilizantes, lubricantes, cargas, peróxidos, silanos y/o agentes espumantes.

La mezcla madre de catalizador de condensación de silanol, según la presente invención, puede estar en forma líquida o en forma sólida conformada adecuadamente en, por ejemplo, un polvo y/o sólidos en forma granular, por ejemplo, microesferas o gránulos.

Además, antes de la reticulación de un polímero, se puede facilitar la manipulación del "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol, es decir, el compuesto de fórmula I, y del agente desecante que contiene silano, cuando se añaden en forma concentrada como la mezcla madre de catalizador de condensación de silanol.

En una realización, según la presente invención, la matriz es una matriz polimérica, la cual puede comprender, por ejemplo, una poliolefina, por ejemplo, un polietileno, que puede ser un homopolímero o copolímero de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad, o un copolímero de polietileno-acrilato de metilo, etilo o butilo que contiene del 1 al 50 por ciento en peso del acrilato, o cualquier mezcla de los mismos. Además, la matriz polimérica puede comprender un polietileno de alta o media densidad. Además, la matriz polimérica puede comprender un polímero bimodal.

En aún otra realización adicional de la presente invención, la composición polimérica comprende, además, una poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables.

La poliolefina reticulable de la composición polimérica puede comprender, por ejemplo, un polietileno con grupos silano hidrolizables, o la poliolefina reticulable puede consistir, por ejemplo, en un polietileno con grupos silano hidrolizables.

Los grupos silano hidrolizables se pueden introducir en la poliolefina mediante copolimerización, por ejemplo, de monómeros de etileno con comonómeros que contienen grupos silano o mediante injerto, es decir, mediante modificación química de la poliolefina mediante la adición de grupos silano, principalmente en una reacción radicalaria. Ambas técnicas son bien conocidas en el sector.

Además, la poliolefina reticulable con grupos silano hidrolizables se puede obtener mediante copolimerización. En el caso de que la poliolefina sea, por ejemplo, polietileno, la copolimerización se puede llevar a cabo con un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula II



en el que

R¹ es un grupo alquilo, alquiloxi o (met)acriloxialquilo insaturado etilénicamente,

R² es un grupo alquilo alifático saturado,

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

q es 0, 1 o 2.

Ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado son aquellos en los que **R¹** es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxipropilo; **Y** es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilo o arilamino; y **R²**, si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

En aún una realización adicional, el compuesto de silano insaturado puede estar representado por la fórmula III



en el que **A** es un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono.

En realizaciones adicionales de la presente invención, el compuesto de silano puede ser, por ejemplo, viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltrietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltriethoxisilano o viniltriacetoxisilano.

Dicha copolimerización se puede llevar a cabo en cualquier condición adecuada que dé como resultado la copolimerización de dos monómeros.

Además, la copolimerización se puede implementar en presencia de uno o más de otros comonómeros que se puedan copolimerizar con los dos monómeros. Entre dichos comonómeros se incluyen, por ejemplo, ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, alfa-olefinas, tales como propeno, 1-buteno, 1-hexano, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)acrilato de butilo, ácidos carboxílicos insaturados olefinicamente, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, derivados del ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y (met)acrilamida, éteres vinílicos, tales como metil vinil éter y fenil vinil éter y compuestos vinílicos aromáticos, tales como estireno y alfa-etilestireno.

En aún otras realizaciones adicionales de la presente invención, dichos comonómeros pueden ser ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, y/o (met)acrilato de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de metilo.

En aún otras realizaciones adicionales de la presente invención, se dan a conocer los comonómeros: acrilato de butilo, acrilato de etilo y/o acrilato de metilo.

Se pueden utilizar combinados dos o más comonómeros, tales como cualquiera de los compuestos olefinicamente insaturados dados a conocer en el presente documento. La expresión "ácido (met)acrílico" pretende abarcar tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico. El contenido de comonómero del copolímero puede ascender hasta el 70 % en peso del copolímero, por ejemplo, aproximadamente, del 0,5 al

35 % en peso, por ejemplo, aproximadamente, del 1 al 30 % en peso.

Si se utiliza un polímero de injerto, se puede haber producido, por ejemplo, mediante cualquiera de los dos procedimientos descritos en la Patente US3646155 y la Patente US4117195, respectivamente.

5 La poliolefina con grupos silano hidrolizables, que está comprendida en la composición polimérica de la presente invención, puede contener del 0,001 al 15 % en peso de compuesto de silano, por ejemplo, del 0,01 al 5 % en peso, por ejemplo, del 0,1 al 2 % en peso.

10 En una realización adicional de la presente invención, se da a conocer una composición polimérica, tal como se describe en el presente documento, en la que la composición polimérica comprende el agente desecante que contiene silano en una cantidad que hace que el contenido de agua de la composición polimérica sea de 100 ppm o menos.

15 La composición polimérica a la que se refiere la presente invención permite una reducción significativa del contenido de agua, lo que permite un excelente control del agua durante la fabricación del artículo polimérico y una producción sin combustión. Además, el bajo contenido de agua dará una mayor estabilidad de almacenamiento de la mezcla madre de catalizador con respecto a la absorción de agua, en relación con el mantenimiento de una producción sin combustión.

20 Además, la mezcla de una mezcla madre de catalizador que contiene ácido requiere un contenido de agua bajo. El agua, en combinación con un ácido, corroerá rápidamente el husillo y los revestimientos de la unidad de mezcla. Sin agua no habrá corrosión. De este modo, el control del contenido de agua es esencial durante la mezcla. El contenido de agua se puede reducir mediante el secado previo de los diferentes componentes, pero solo hasta un cierto contenido de humedad. Para recibir una masa de fusión muy seca, es necesaria una reacción química adicional o la absorción de la molécula de agua mediante la adición de un agente desecante. Es especialmente importante que el ácido sulfónico, es decir, el catalizador, esté seco antes de entrar en la unidad de mezcla, dado que actuará como corrosivo antes también de la adición del agente desecante en la unidad de mezcla. Además, si los diferentes componentes no están lo suficientemente secos cuando ingresan en la unidad de mezcla, se requerirá una mayor cantidad de agente desecante para reducir el agua. Demasiado agente desecante podría tener otros efectos negativos sobre otras propiedades de la mezcla madre de catalizador. La utilización de materias primas secas junto con un agente desecante es fundamental para equilibrar las propiedades finales.

35 En realizaciones adicionales de la presente invención, **Ar** del compuesto de fórmula I es un arilo sustituido con 1, 2, 3 o 4 grupos alquilo, por ejemplo, un arilo sustituido con 2 a 3 grupos alquilo, o, por ejemplo, un arilo sustituido con 2 grupos alquilo. Además, dicho arilo es fenilo o naftilo, por ejemplo, naftilo.

40 En una realización de la presente invención, **Ar** es naftilo sustituido, por ejemplo, con 2 grupos alquilo.

Además, cada grupo alquilo es, de manera independiente, un alquilo lineal o ramificado con 10 a 30 carbonos, en el que el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el intervalo de 20 a 80 carbonos.

45 En una realización adicional de la presente invención, cada grupo alquilo es, de manera independiente, un alquilo lineal con 10 a 15 carbonos, en el que el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el intervalo de 20 a 60 carbonos.

50 En aún una realización adicional de la presente invención, dos cualesquiera de dichos grupos alquilo pueden unirse entre sí a través de un grupo puente, tal como un grupo alquileno.

55 El catalizador de condensación de silanol puede ser también un derivado del compuesto de fórmula I, tal como se describe en el presente documento, en el que dicho derivado se puede convertir mediante hidrólisis en el compuesto de fórmula I. El derivado puede ser, por ejemplo, un anhídrido de ácido correspondiente del compuesto de fórmula I. De manera alternativa, el derivado puede ser un compuesto de fórmula I que se ha provisto de un grupo protector hidrolizable, tal como, por ejemplo, un grupo acetilo. El grupo protector hidrolizable se puede eliminar mediante hidrólisis.

60 En una realización adicional, la composición polimérica, según la presente invención, comprende el "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol en una cantidad, por ejemplo, del 0,0001 al 8 % en peso, del 0,0001 al 6 % en peso, del 0,001 al 2 % en peso, del 0,05 al 1 % en peso, del 1 al 8 % en peso o del 1 al 6 % en peso.

65 En aún una realización adicional, en la que la composición polimérica es la mezcla madre de catalizador de condensación de silanol, según la presente invención, la mezcla madre de catalizador de condensación de silanol comprende el "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol en una cantidad, por ejemplo,

del 0,7 al 8 % en peso, del 0,7 al 6 % en peso, del 1 al 8 % en peso o del 1 al 6 % en peso.

5 En aún una realización adicional de la presente invención, se da a conocer una composición polimérica, tal como se describe en el presente documento, en la que cada catalizador tiene un contenido de agua que es del 0,08 % en peso o inferior.

10 En otra realización adicional de la presente invención, se da a conocer una composición polimérica, tal como se describe en el presente documento, en la que cada catalizador tiene un contenido de agua que es del 0,06 % en peso o inferior.

Una realización adicional de la presente invención da a conocer una composición polimérica, tal como se describe en el presente documento, en la que cada catalizador tiene un contenido de agua que es del 0,05 % en peso o inferior.

15 La composición polimérica, según la presente invención, puede comprender, además, diversos aditivos, por ejemplo, termoplásticos miscibles, antioxidantes, estabilizantes, lubricantes, cargas, pigmentos, peróxidos, silanos y/o agentes espumantes. Entre los ejemplos de cargas y/o pigmentos adecuados se incluyen TiO_2 , CaCO_3 , negro de carbón (por ejemplo, "negro UV", es decir, un negro de carbón que absorbe la radiación ultravioleta), huntita, mica, caolín, hidróxido de aluminio (ATH), dihidróxido de magnesio (MDH) y SiO_2 .

20 En aún una realización adicional, la composición polimérica, según la presente invención, comprende, además, cargas y/o pigmentos.

25 Además, dichas cargas y/o pigmentos pueden estar incluidos en la composición polimérica, según la presente invención, en cantidades, por ejemplo, del 0,01 al 5 % en peso o, por ejemplo, del 0,01 al 2 % en peso.

30 Como antioxidante, se puede utilizar, por ejemplo, un compuesto o una mezcla de compuestos. Los antioxidantes pueden ser, de manera adecuada, compuestos neutros o ácidos, y compuestos que pueden comprender, de manera adecuada, un grupo fenol impedido estéricamente o grupos azufre alifáticos. Dichos compuestos se dan a conocer en la Patente EP1254923 y son antioxidantes adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables que se reticulán con un catalizador de condensación de silanol, por ejemplo, un catalizador de condensación de silanol ácido. Otros antioxidantes de ejemplo se dan a conocer en la Patente WO2005003199.

35 Además, el antioxidante puede estar presente en la composición polimérica en una cantidad del 0,01 al 3 % en peso, por ejemplo, del 0,05 al 2 % en peso o, por ejemplo, del 0,08 al 1,5 % en peso.

40 Según la presente invención, el agente desecante que contiene silano, el "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol y la poliolefina reticulable se pueden mezclar, de manera adecuada, para producir la composición polimérica de la presente invención, mezclando una poliolefina reticulable conjuntamente con una o más mezclas madre de aditivos. Las una o más mezclas madre de aditivos pueden incluir, de manera adecuada, la mezcla madre de catalizador de condensación de silanol de la presente invención, tal como se describe en el presente documento.

45 Dicha mezcla se puede realizar mediante cualquier procedimiento de mezcla conocido, incluida la extrusión del producto final con una extrusora de husillo o una amasadora.

50 Además, las una o más mezclas madres de aditivos comprenden dicho agente desecante que contiene silano, dicho "como mínimo, un" catalizador y/o, de manera opcional, aditivos adicionales, respectivamente, en forma concentrada en sus matrices poliméricas, por ejemplo, matrices de poliolefina.

55 De manera alternativa, no es necesario añadir los uno o más de los agentes desecantes que contienen silano, el "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol y los aditivos opcionales adicionales, como parte de las mezclas madres, sino que se pueden añadir, por ejemplo, en forma líquida, directamente a un sistema para la producción de la composición polimérica de la presente invención.

Los aditivos opcionales adicionales pueden ser como los que ya se han descrito en el presente documento.

60 La matriz o matrices de las una o más mezclas madres de aditivos pueden ser, de manera adecuada, como la matriz del catalizador de condensación de silanol, tal como se describe en el presente documento.

65 Además, la mezcla madre de catalizador de condensación de silanol, la mezcla o mezclas madres de aditivos comprenden dicho "como mínimo, un" catalizador, dicho agente desecante que contiene silano y, de manera opcional, aditivos adicionales, en forma concentrada. En el presente documento, la expresión "forma concentrada" significa que dicho "como mínimo, un" catalizador, dicho agente desecante que contiene silano y los aditivos opcionales adicionales tienen una mayor concentración en dichas mezclas madres en

comparación con su concentración en la composición polimérica reticulable final.

En realizaciones adicionales de la presente invención, una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol o una mezcla madre de aditivo, tal como se describen en el presente documento, pueden comprender, por ejemplo, "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol en una cantidad, por ejemplo, del 0,7 al 8 % en peso, del 0,7 al 6 % en peso, del 1 al 8 % en peso o del 1 al 6 % en peso.

Además, según la presente invención, cuando una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol o una mezcla madre de aditivo, tal como se describen en el presente documento, se combinan con dicha composición polimérica que comprende dicha poliolefina reticulable, la mezcla madre de catalizador de condensación de silanol o la mezcla madre de aditivo pueden estar presentes en una cantidad del 1 al 10 % en peso, por ejemplo, del 2 al 8 % en peso.

Si se utiliza un pigmento en la composición polimérica, el pigmento se puede añadir, por ejemplo, a través de una mezcla madre de aditivo separada, es decir, una mezcla madre de pigmento, en una cantidad del 0,01 al 5 % en peso. Dicha mezcla madre de pigmento puede estar comprendida en la mezcla madre de la presente invención, en una cantidad del 0,2 al 50 % en peso.

La presente invención se refiere también a un proceso para fabricar un artículo, en el que dicho proceso comprende la utilización, por ejemplo, la extrusión, de una composición polimérica, tal como se describe en el presente documento. Dicha extrusión se puede realizar a una temperatura, por ejemplo, de 140 a 280 °C.

En una realización adicional de la presente invención, se da a conocer una composición polimérica, en la que la composición polimérica comprende una poliolefina reticulada, en la que la poliolefina reticulada se produce mediante la reticulación de la poliolefina reticulable comprendida en la composición polimérica, tal como se describe en el presente documento.

Una realización adicional de la invención se refiere a un artículo, por ejemplo, un recubrimiento, un alambre o un cable, artículo que comprende la composición polimérica, tal como se describe en el presente documento.

Aún una realización adicional de la presente invención se refiere a la utilización de la composición polimérica, tal como se describe en el presente documento.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, sin constituir limitación.

Ejemplos

1. Procedimientos

a. Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR, *melt flow rate*) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR para polímeros de etileno se determina a 190 °C y con una carga de 2,16 kg (MFR₂).

b. Contenido de agua

El contenido de agua de los catalizadores se puede determinar según el procedimiento de la norma ASTM E 1064.

El contenido de agua de las mezclas madres de catalizador se puede determinar mediante valoración de Karl-Fischer según la norma ISO15512.

2. Materiales

Se prepararon mezclas madres con diferente contenido de agua del Nacure® CD-2180, es decir, una mezcla muy hidrófoba de ácidos naftilsulfónicos alquilados en C₁₂ (es decir, catalizadores de condensación de silanol seleccionados entre el compuesto de fórmula I, tal como se describe en el presente documento), de King Industries, que tiene un contenido activo del 80 %. Las mezclas madres de catalizador se componen tal como se describe en la tabla 1 siguiente.

Las cantidades se indican en porcentajes en peso de mezcla madre de catalizador total.

El portador del catalizador es BAR717, es decir, un copolímero de etileno y acrilato de butilo, que es suministrado por Special Polymers Antwerp. El BAR717 tiene un contenido de acrilato de butilo del 17 % en peso y un MFR_{2,16} de 7,5 g/10 min. El estabilizante es Lowinox CPL, un estabilizante fenólico de Chemtura, y el agente desecante es Dynasylan 9116, HDTMS, hexadeciltrimetoxisilano producido por Evonic.

Tabla 1

	MM de catalizador A	MM de catalizador B
BAR717	84,3	84,3
Nacure CD-2180 (1.300 ppm de agua)	6,3	
Nacure CD-2180 (50 ppm de agua)		6,3
Estabilizante	6,4	6,4
Agente desecante	3	3

3. Preparación de la muestra

- 5 Las mezclas madres de catalizador se pueden preparar mezclando los componentes en una amasadora Banbury a 130 °C durante 8 minutos. Posteriormente, los compuestos se pueden granular en una amasadora Buss.

Tabla 2. Contenido de agua de la mezcla madre de catalizador

	Catalizador A	Catalizador B
Contenido de agua de la MM de catalizador (ppm)	130	70

10

Se extruyeron cintas de 1,8 mm con una composición general de copolímero de silano:mezcla madre de catalizador: (95:5) utilizando una extrusora de cinta Collin operando a 50 rpm con un perfil de temperatura de 150/160/170 grados Celsius de las zonas de extrusión. (Véase la tabla 3).

15

Tabla 3

	Ejemplo comparativo	Ejemplo innovador
LE4423	95	95
MM de catalizador A	5	
MM de catalizador B		5

Se inspeccionó visualmente y se clasificó la calidad de la cinta con respecto a los geles provocados por la reticulación previa o combustión en la extrusora (tabla 4).

20

Tabla 4

	Ejemplo comparativo	Ejemplo innovador
Calidad de la cinta	Combustión intensa	Sin combustión

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica, que es una mezcla madre de catalizador de condensación de silanol, que comprende una matriz, un agente desecante que contiene silano y, como mínimo, un catalizador de condensación de silanol, en la que cada catalizador tiene un contenido de agua que es del 0,1 % en peso o inferior, y se selecciona entre:
- 5
- i) un compuesto de fórmula I
- 10
- $$\text{ArSO}_3\text{H} \quad (\text{I})$$
- o un precursor del mismo, en el que
- Ar** es un arilo sustituido con 1 a 4 grupos alquilo, en el que el arilo es fenilo o naftilo, y en el que cada grupo alquilo es, de manera independiente, un alquilo lineal o ramificado con 10 a 30 carbonos, en el que el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el intervalo de 20 a 80 carbonos;
- 15
- ii) un derivado de i) seleccionado entre el grupo que consiste en un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado con epoxi y una sal de amina del mismo que es hidrolizable al correspondiente compuesto de fórmula I; y
- 20
- iii) una sal metálica de i), en la que el ion metálico se selecciona entre el grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y zinc.
2. Composición polimérica, según la reivindicación 1, en la que la composición polimérica comprende el agente desecante que contiene silano en una cantidad que hace que el contenido de agua de la composición polimérica sea de 100 ppm o menos.
- 25
3. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que **Ar** es naftilo.
4. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que cada catalizador se selecciona entre a) ácidos naftilsulfónicos alquilados en C₁₂;
- 30
- b) un derivado de a) seleccionado entre el grupo que consiste en un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado con epoxi y una sal de amina del mismo que es hidrolizable al correspondiente compuesto a); y/o
- 35
- c) una sal metálica de a), en la que el ion metálico se selecciona entre el grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y zinc.
5. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición polimérica comprende "como mínimo, un" catalizador de condensación de silanol en una cantidad del 0,0001 al 8 % en peso.
- 40
6. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que cada catalizador tiene un contenido de agua del 0,08 % en peso o inferior.
- 45
7. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que cada catalizador tiene un contenido de agua del 0,06 % en peso o inferior.
8. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que cada catalizador tiene un contenido de agua del 0,05 % en peso o inferior.
- 50
9. Artículo, por ejemplo, un recubrimiento, un alambre o un cable, que comprende la composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Proceso para fabricar un artículo, en el que dicho proceso comprende la utilización, por ejemplo, la extrusión, de una composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 55
11. Utilización de una composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 4413066 A
- US 4297310 A
- US 4351876 A
- US 4397981 A
- US 4446283 A
- US 4456704 A
- EP 0736065 A
- WO 9517463 A
- EP 1309631 A
- EP 1309632 A
- EP 1849816 A
- EP 1862500 A
- EP 2508558 A
- US 3646155 A
- US 4117195 A
- EP 1254923 A
- WO 2005003199 A