(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 270 917**

(51) Int. Cl.:
C08L 43/04 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/372 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **01110688 .7**
(86) Fecha de presentación : **02.05.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1254923**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **06.11.2002**

(54) Título: **Estabilización de polímeros reticulados que contienen grupos silano.**

(73) Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

(72) Inventor/es: **Ola, Fagrell y**
Mattias, Gothe

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

(74) Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Estabilización de polímeros reticulados que contienen grupos silano.

La presente invención se refiere a una composición para la reticulación y estabilización de polímeros que contienen grupos silano hidrolizables que comprende un ácido sulfónico catalizador de condensación de silanoles. Adicionalmente, la presente invención se refiere a un polímero estabilizado que contiene grupos silano reticulados, en el que la reticulación se ha realizado mediante la utilización de un ácido sulfónico catalizador de condensación de silanoles, y a un proceso para la reticulación y estabilización de polímeros que contienen grupos silano, mediante la utilización de un ácido sulfónico catalizador de condensación de silanoles.

Es conocido que la reticulación como tal de polímeros por medio de aditivos, mejora las propiedades del polímero, tales como la resistencia mecánica y la resistencia química al calor. La reticulación se puede llevar a cabo mediante la condensación de los grupos silanol contenidos en el polímero, que se puede obtener mediante la hidrólisis de los grupos silano. Para la reticulación de tales polímeros, debe utilizarse un catalizador de condensación de silanoles. Entre los catalizadores convencionales están, por ejemplo, compuestos de organoestaño, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTDL). Se conoce además que el proceso de reticulación se lleva a cabo de forma ventajosa en la presencia de catalizadores ácidos de condensación de silanoles. En contraste con los catalizadores de organoestaño convencionales, los catalizadores ácidos permiten que la reticulación tenga lugar de forma rápida ya a temperatura ambiente. Tales catalizadores ácidos de condensación de silanoles se dan a conocer, por ejemplo, en la Patente WO 95/17463.

Para asegurar la estabilidad a largo plazo de los polímeros, es conocida la adición de estabilizantes al polímero, a efectos de prolongar su tiempo de vida. En particular, los estabilizantes se añaden al polímero protegiéndolo de la degradación causada por la oxidación térmica, radiación UV, el procesado y por la penetración de iones metálicos, tales como iones de cobre.

Para la estabilización de los polímeros reticulados, resulta claro que el estabilizante se debe añadir al polímero antes de que se realice la etapa de reticulación. En el caso de polímeros que contienen grupos silanos, en los que la reticulación se efectúa mediante la condensación de los grupos silano, el estabilizante se añade habitualmente al polímero junto con el catalizador de condensación de silanoles, preferentemente en forma de un concentrado (*masterbatch*).

Por lo tanto, el estabilizante debe ser compatible con el catalizador de condensación de silanoles, es decir, no debe degradarse en contacto con el catalizador, dado que esto puede conducir a la exudación, es decir, a la migración del estabilizante o fragmentos del mismo a la superficie de la composición o el polímero. La exudación puede tener lugar ya en el *masterbatch*, lo que causa problemas durante el procesado del polímero, por ejemplo, en un extrusionador, en el que se bloquea el alimentador del catalizador durante la extrusión del polímero que contiene los grupos silano mezclado con la composición de reticulación. Dicho bloqueo puede conducir a una disminución del catalizador añadido al polímero y, por lo tanto, a un deterioro incontrolado de las propiedades del polímero producido finalmente.

La degradación del estabilizante puede conducir además a que se volatilicen sustancias de bajo peso molecular que se evaporan al aire causando de este modo un mal olor. Además, la degradación del estabilizante deteriora las propiedades de envejecimiento del polímero, dado que está presente en el polímero una cantidad menor que la de estabilizante original.

Adicionalmente, el estabilizante no debe inhibir o disminuir la actividad del catalizador, o afectar negativamente a otras propiedades del polímero en contacto con el catalizador.

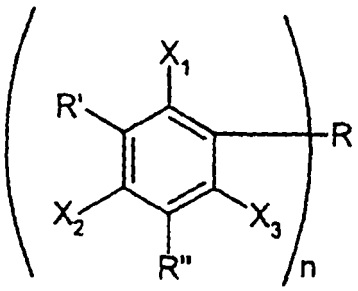
Entre los estabilizantes más comunes para polímeros reticulados se incluyen compuestos que contienen grupos éster, tales como Irganox 1010, Irganox 1035 e Irganox 1076 de Ciba-Geigy. Sin embargo, se ha descubierto en la actualidad que estos estabilizantes comunes se degradan en los casos en los que se mezclan con catalizadores ácidos de condensación de silanoles, por ejemplo en un *masterbatch* y, de este modo, conducen a la exudación. Este es el caso incluso si el *masterbatch* se mantiene libre de agua, mediante la adición de aditivos absorbentes de agua, que inhiben la rotura del éster catalizada por ácido.

Además, se ha descubierto que la utilización de estabilizantes que contienen grupos básicos o jabones metálicos inhibe la actividad del ácido sulfónico catalizador de condensación de silanoles. Estabilizantes que contienen grupos sulfuros aromáticos, es decir, grupos en los que un átomo de azufre está enlazado directamente a un grupo aromático, también se degradan en presencia de catalizadores ácidos de condensación de silanoles, conduciendo a un mal olor.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención dar a conocer un estabilizante para composiciones de reticulación que contiene catalizadores ácidos de condensación de silanoles, para polímeros reticulados que contienen grupos silano que se han reticulado en presencia de un catalizador ácido, así como también para el proceso de reticulación de polímeros que contienen grupos silano en presencia de catalizadores ácidos de condensación de silanoles, de manera que el estabilizante no cause problemas de exudación, no haga aparecer un mal olor, no inhiba la actividad del catalizador y genere la mejora deseada de las propiedades de envejecimiento del polímero, en particular con respecto a la degradación termooxidativa.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que un estabilizante de este tipo debe ser neutro o ácido, debe comprender un grupo fenol impedido estéricamente o grupos sulfuro alifáticos y no debe contener grupos éster.

Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición para la reticulación y estabilización de polímeros que contienen grupos silano hidrolizables que comprende un ácido sulfónico catalizador de condensación, que comprende un estabilizante que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (I):



(I)

en la que

R es un radical hidrocarbilo alifático o aromático no sustituido o sustituido que puede comprender heteroátomos;

R' es un radical hidrocarbilo,

R" es un radical hidrocarbilo,

y siendo R' y/o R" un radical voluminoso,

X_1, X_2 y X_3 son iguales o diferentes H u OH, de forma que, como mínimo, X_1, X_2 o X_3 es OH,

y n es de 1 a 4; y puede comprender adicionalmente

un compuesto según la fórmula (II):

$$R''' - (S)_p - R''' \qquad \text{(II)}$$

en el que

R''' es un radical hidrocarbilo alifático y

p es de 1 a 6.

Es preferente que R no esté sustituido. Sin embargo, en caso de que R esté sustituido, es preferente que éste contenga solamente radicales hidroxilo como sustituyentes.

Además, pueden estar presentes en R heteroátomos, tales como átomos de oxígeno que forman grupos éter, por ejemplo, si el estabilizante se produce en una reacción de oligomerización a partir de compuestos fenólicos, o átomos de azufre, que sin embargo no pueden estar enlazados directamente a un grupo aromático.

Es preferente de forma adicional que n en la fórmula (I) sea 2 ó 3.

Preferentemente, R' es un radical hidrocarbilo voluminoso.

Es preferente de forma adicional, que X_1 en la fórmula (I) sea OH.

Preferentemente, p en la fórmula (II) es 1 ó 2.

Adicionalmente, la presente invención da a conocer un polímero estabilizado que contiene grupos silano reticulados, en los que la reticulación se ha producido por la utilización de un catalizador de ácido sulfónico de condensación de silanoles que comprende un estabilizante para la composición de la invención, tal como el especificado anteriormente. Adicionalmente, la presente invención da a conocer un proceso para la reticulación y estabilización de polímeros que contienen grupos silano, mediante la utilización de un catalizador de ácido sulfónico de condensación de silanoles, en el que el proceso se lleva a cabo en la presencia de un estabilizante, tal como el especificado anteriormente, para la composición de la invención.

La composición, el polímero o el proceso de la invención pueden comprender, como un estabilizante, bien un único compuesto tal como los caracterizados anteriormente, o bien una mezcla de los mismos.

En la composición, el polímero o el proceso de la invención no tiene lugar la exudación o ésta tiene lugar solamente en un grado muy bajo. De este modo, se evitan los problemas en el procesado causados por la exudación, por ejemplo durante la extrusión del polímero que contiene los grupos silanos mezclado con la composición de reticulación.

Adicionalmente, de la composición, el polímero o el proceso de la invención no se evaporan sustancias volátiles al aire y, de este modo, no se causa mal olor.

Dado que el estabilizante en la composición de la invención no se degrada, se puede conseguir la mejora deseada de las propiedades de envejecimiento del polímero.

En una realización preferente, la composición de la invención comprende un estabilizante que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (I):

R es un radical hidrocarbilo alifático que puede comprender grupos hidroxilo;

X_1 es OH y X_2 y X_3 son H,

R' es un radical hidrocarbilo alifático voluminoso,

R" es un radical hidrocarbilo alifático,

n es 2;

o un compuesto según la fórmula (II) en la que

R"' es un radical hidrocarbilo alifático de C_{12} a C_{20} y

p es 1 ó 2.

Preferentemente, en la fórmula (I) R es CH_2.

Preferentemente de forma adicional, en la fórmula (II) p es 2.

Estos estabilizantes son además preferentes en el polímero y proceso de la invención.

En otra realización preferente, la composición de la invención comprende un estabilizante que se selecciona del grupo de 2,2'-metileno-bis(6-(1-metil-ciclohexil)para-cresol) (que corresponde al compuesto de fórmula (I) en la que R es CH_2, R' es 1-metil-ciclohexilo, R" es CH_3, X_1 es OH, X_2 y X_3 son H y n es 2), 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-tert-butilofenol) (que corresponde al compuesto de fórmula (I) en la que R es CH_2, R' es tert-butilo, R" es CH_3, X_1 es OH, X_2 y X_3 son H y n es 2), y disulfuro de di-octadecilo (que corresponde al compuesto de fórmula (II) en la que R"' es octadecilo y p es 2).

En una realización particularmente preferente, la composición de la invención comprende 2-2'-metileno-bis(6-(1-metil-ciclohexil)para-cresol) como estabilizante. Es particularmente preferente también que el polímero de la invención, así como el proceso de la invención, comprendan este estabilizante.

Este estabilizante preferente particular puede utilizarse también de forma ventajosa en una mezcla con 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-tert-butilfenol).

Preferentemente, la composición de la invención se añade al polímero reticulable en la forma de una carga principal o *masterbatch*, es decir, los aditivos tales como el catalizador y el estabilizante se mezclan con un polímero, tal como un homo- o copolímero de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad o copolímero de polietileno y acrilato de metilo, etilo y butilo, que contienen del 1 al 50 por ciento en peso de acrilato y mezclas de los mismos. Constituyentes adicionales del *masterbatch* pueden ser, por ejemplo, un agente de secado y un retardante de la llama.

El *masterbatch* contiene una cantidad menor del estabilizante, generalmente de 0,01 a 4% en peso, aproximadamente, preferentemente, de 0,02 a 2% en peso, aproximadamente.

En general, en el polímero final, el estabilizante está presente en una cantidad de, como máximo, el 2% en peso, preferentemente de 0,1 a 0,5% en peso, y más preferentemente de 0,15 a 0,3% en peso.

La composición de la invención comprende un compuesto de ácido sulfónico.

Es adicionalmente preferente que el catalizador de condensación de silanoles sea un ácido sulfónico según la fórmula (III)

$$ArSO_3 \quad \text{(III)}$$

o un precursor del mismo, siendo Ar un grupo arilo sustituido con hidrocarbilo y conteniendo la totalidad del compuesto de 14 a 28 átomos de carbono.

Preferentemente, el grupo Ar es un anillo de benceno o naftaleno sustituido con hidrocarbilo, conteniendo el radical o radicales hidrocarbilo de 8 a 20 átomos de carbono, en el caso del benceno, y de 4 a 18 átomos de carbono, en el caso del naftaleno.

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

En la actualidad, los compuestos de fórmula (III) más preferentes son ácido dodecil bencenosulfónico y ácido tetrapropil bencenosulfónico.

El catalizador de condensación de silanoles puede ser también un precursor de un compuesto de fórmula (III), es decir, un compuesto que se convierte mediante hidrólisis en un compuesto de fórmula (III). Un precursor de este tipo es, por ejemplo, el anhídrido de ácido del compuesto ácido sulfónico de fórmula (III). Otro ejemplo es un ácido sulfónico de fórmula (III) que se ha dotado con un grupo protector hidrolizable, tal como, por ejemplo, un grupo acetilo que se puede eliminar mediante hidrólisis para dar el ácido sulfónico de fórmula (III).

La cantidad preferente de catalizador de condensación de silanoles, con respecto a la composición de polímero reticulable es de 0,0001 a 3% en peso, más preferentemente de 0,001 a 2% en peso y más preferentemente de 0,005 a 1% en peso, basado en la cantidad de polímeros que contienen grupos silanol en la composición.

La cantidad efectiva de catalizador depende del peso molecular del catalizador utilizado. De este modo, se requiere una cantidad más pequeña de un catalizador que tiene un peso molecular bajo, que de catalizadores que tienen un peso molecular elevado.

Si el catalizador está contenido en un *masterbatch*, es preferente que éste comprenda el catalizador en una cantidad de 0,02 a 5% en peso, más preferentemente, de 0,05 a 2% en peso aproximadamente.

La presente invención se refiere generalmente a polímeros reticulables que contienen grupos silano hidrolizables. Más preferentemente, el polímero reticulable es una poliolefina y aún más preferentemente es un polietileno.

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

Preferentemente, el polímero que contiene grupo silano se ha obtenido mediante copolimerización. En el caso de las poliolefinas, preferentemente polietileno, la copolimerización se lleva a cabo preferentemente con un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula

$$R^1SiR^2_qY_{3-q} \quad \text{(IV)}$$

en la que

R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicalmente insaturado,

R^2 es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

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

q es 0, 1 ó 2.

Entre los ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado están aquellos en los que R^1 es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxi propilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilo o arilamino; y R^2, en caso de estar presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Un compuesto de silano insaturado preferente se representa por la fórmula

$$CH_2 = CHSi(OA)_3 \quad (V)$$

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

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

La copolimerización de la olefina, por ejemplo, etileno, y el compuesto de silano insaturado se puede llevar a cabo en cualquiera de las condiciones adecuadas que den como resultado la copolimerización de los dos monómeros.

Además, la copolimerización se puede realizar en presencia de uno o más comonómeros que se pueden copolimerizar con los dos monómeros. Entre dichos comonómeros se incluyen (a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (b) alfa-olefinas, tales como propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, (c) (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)-acrilato de butilo, (d) ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados, tales como ácido (met)-acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, (e) derivados de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica, (f) éteres de vinilo, tales como vinil metil éter y vinil fenil éter, y (g) compuestos de vinilo aromático, tales como estireno y alfa-etil estireno.

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

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

Dos o más de tales compuestos olefínicamente insaturados se pueden utilizar en combinación. Se pretende que el término "ácido (met)acrílico" abarque tanto al ácido acrílico como al ácido metacrílico. El contenido de comonómeros del copolímero puede constituir el 70% en peso del copolímero, preferentemente de 0,5 a 35% en peso aproximadamente, más preferentemente de 1 a 30% en peso, aproximadamente.

En caso de utilizar un polímero de injerto, éste se puede haber producido, por ejemplo, mediante cualquiera de los dos métodos descritos en las Patentes U.S. 3.646.155 y U.S. 4.117.195, respectivamente.

El polímero que contienen silano según la presente invención contiene, de forma adecuada, 0,001 - 15% en peso del compuesto silano, preferentemente 0,01 - 5% en peso, más preferentemente 0,1 - 2% en peso.

La composición de polímero de la invención puede contener adicionalmente varios aditivos, tales como agentes termoplásticos de miscibilidad, estabilizantes adicionales, lubricantes, materiales de cargas, agentes de coloración y agentes de formación de espumas.

Los siguientes ejemplos se incorporan en la presente descripción para ilustrar adicionalmente la presente invención:

Ejemplos

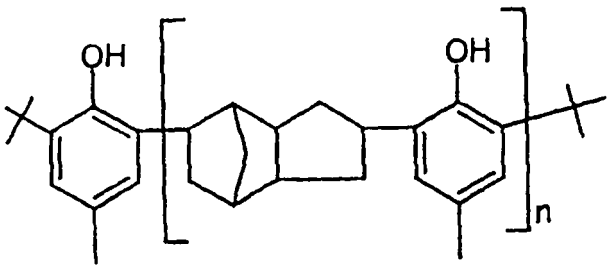
1. Para ilustrar el efecto de las composiciones de estabilización de la invención, *masterbatches* que contienen estabilizantes con ácido sulfónico (ácido dodecil bencenosulfónico) como catalizador de condensación de silanoles (formulación 2) y sin catalizador (formulación 1) se prepararon en un mezclador de lotes Brabender de 250 ml a 160ºC en 15 minutos y se convirtieron en gránulos, según la Tabla 1:

TABLA 1

	Formulación 1	Formulación 2
Copolímero de EBA con el 17% de BA	98%	96,3%
Estabilizante	2%	2%
Ácido sulfónico		1,7%

Como estabilizantes se utilizaron los compuestos 4,4'-tiobis(2-tertbutil-5-metilfenol) (Lowinox TBM6P), 2,2'-tiodietilenbis-(3,5-di-tertbutil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox 1035), octadecil-3-(3',5'-di-tertbutil-4-hidroxife-

nil)propionato (Irganox 1076), tio-di-propionato de di-laurilo (Irganox PS 802) y tris(2-tertbutil-4-tio(2'-metil-4'-hidroxi-5'-tertbutil)fenil-5-metil)fenilfosfito (Hostanox OSP1) como ejemplos comparativos, y 1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-tertbutil-4-hidroxifenil)benceno (Irganox 1330), disulfuro de di-octadecilo (Hostanox SE10), producto butilado de la reacción de p-cresol y diciclopentadieno según la fórmula VI (Lowinox CPL)



(VI)

y 2,2'-metilen-bis(6-(1-metil-ciclohexil)para-cresol) (Lowinox WSP) según la presente invención.

2. Para examinar la estabilidad de los estabilizantes en un ambiente ácido, se realizaron exámenes de extracción por HPLC según el siguiente procedimiento:

Se prepararon gránulos de muestra según 1. y se almacenaron durante 7 días a 23ºC o 21 días a 55ºC y 7 días a 23ºC en bolsas de polietileno cubierto de papel de aluminio cerradas herméticamente y selladas con calor. Antes de este tratamiento y después del mismo, 20 gramos de gránulos de muestra y 50 ml de alcohol isopropílico se añadieron a un matraz de vidrio. Las mezclas se mezclaron con un agitador magnético durante 5 min. De esta manera, el alcohol isopropílico extrajo el estabilizante de la superficie del gránulo. Se filtraron 2 ml de la fase líquida en viales.

Se inyectaron 10 μl de muestra extraídos de los viales en una columna HPLC (tipo de HPLC: Waters Aliace 2690, tipo de columna: Zorbax SB C8, 4,6 mm x 125 mm, fases móviles: 1. alcohol isopropílico con 0,5 mmolar de bromuro de alquiltrimetilamonio, 2. agua desionizada) en la que los diferentes estabilizantes se pudieron separar y detectar en un detector de UV (225 nm).

Los resultados de estos exámenes se muestran en la Tabla 2. La referencia, por ejemplo, la concentración de origen, antes del tratamiento de envejecimiento, obtenida por el HPLC, se ha establecido como el 100%. La tabla describe el % de estabilizante que permanece en las formulaciones en referencia al nivel de origen. Por lo tanto, los datos en la tabla representan una medición directa del comportamiento de degradación del estabilizante.

TABLA 2

	Formulación 2
Después de 1 semana a 23°C:	
Irganox 1035 (Comp.)	80 %
Lowinox TBM 6P (Comp.)	95 %
Irganox 1330	> 99 %
Lowinox WSP	> 99 %
Después de 3 semanas a 55°C y 1 semana a 23°C:	
Irganox 1035 (Comp.)	< 5 %
Lowinox TBM 6P (Comp.)	75 %
Irganox 1330	> 99 %
Lowinox WSP	> 99 %

Los resultados de estos exámenes muestran una disminución en la concentración de estabilizante, es decir, una degradación, ya a bajas temperaturas en la formulación 2, que contiene ácido sulfónico, para las composiciones comparativas que contienen Irganox 1035 y Lowinox TBM6P. En contraste, las composiciones que comprenden los estabilizantes según la presente invención no mostraron degradación y, por lo tanto, no disminuyeron en concentración de estabilizante incluso cuando se almacenaron durante un largo tiempo a temperatura elevada.

3. Se mezclaron en seco un cinco por ciento en peso de gránulos de las formulaciones de la Tabla 1 con un 95 por ciento en peso de gránulos de copolímero de LDPE-silano (contenido de VTMS = 1,9% en peso, MFR_2 (*Índice de fusión 2*)= 1 g/10 min). Las mezclas de gránulos se extrusionaron en un extrusionador de laboratorio sobre un conductor sólido de cobre de 1,5 mm^2 para formar un cable aislado con una capa de aislamiento de plástico de 0,7 mm de grosor. Se recogieron 100 g de cables junto con 5 g de agua en bolsas de polietileno cubierto de papel de aluminio. Las bolsas se sellaron con calor para formar un envoltorio cerrado hermético.

Los cables se almacenaron y reticularon en este envoltorio durante una semana a 23ºC.

4. Se realizó examen de olor con las muestras reticuladas preparadas según 1. y 3., en el que un panel de tres personas independientes abrieron las bolsas y olieron las muestras. Los resultados de este examen se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

	5% formulación de 1 + 95% de copolímero de silano	5% formulación 2 + 95% de copolímero de silano
Lowinox TBM6P (Comp.)	sin olor	fuerte olor mercaptánico
Irganox 1330	sin olor	sin olor
Lowinox WSP	sin olor	sin olor
Hostanox SE10*	sin olor	sin olor
* no de la presente invención		

Los resultados de este examen muestran que los estabilizantes que contienen azufre, con el azufre directamente enlazado a un anillo de fenol (benceno) (Lowinox TBM6P) se degradan en el ambiente de ácido sulfónico y, de este modo, provocan el fuerte olor mercaptánico.

Todos los estabilizantes utilizados en la composición y polímero según la presente invención no provocaron olor mercaptánico u otros en presencia del catalizador de ácido sulfónico.

5. Para examinar el comportamiento de la degradación termooxidativa, *masterbatches* de estabilizante se prepararon según el procedimiento descrito en 1. (formulación 2), pero con la cantidad de estabilizantes que se indica en la Tabla 4. A continuación, los *masterbatches*, se mezclaron con el copolímero de silano en la cantidad que se indica en la Tabla 4, se extrusionaron y se reticularon según 3. Las muestras se envejecieron termo oxidativamente en un horno celular 150ºC (Elastocon, 15 cambios de aire/h) que está especialmente diseñado para envejecimiento.

Cada día, las muestras envejecidas se examinaron en la formación de grietas del aislamiento, según el examen de mandril descrito en la norma IEC 60811-1-2.

Los resultados de estos exámenes se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

	Día de aparición de grietas en la composición de polímero
Irganox 1035 (FF) (Comp.)[1]	2
Lowinox CLP[1]	5
Irganox 1330 (FF)[1]	5
Irganox PS 802 (Comp.)[2]	3
Hostanox SE10[2]	6
Irganox 1076 (Comp.)[3]	1
Lowinox WSP[3]	4

[1] El *masterbatch* contenía la misma cantidad estequiométrica de grupos fenol (6,8 mmoles por 100 g) de los estabilizantes tal como se indica, el 2% en peso de Hostanox OSP1 y el 3% en peso de Irganox PS 802. Se añadió el 5 % en peso del *masterbatch* al copolímero de silano.

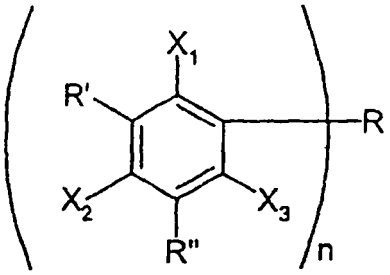
[2] El *masterbatch* contenía la misma cantidad estequiométrica de grupos azufre (4,4 mmoles por 100 g) de los estabilizantes tal como se indica, el 2% en peso de Hostanox OSP1 y 1,75% en peso de Irganox 1330. Se añadió el 5% en peso del *masterbatch* al copolímero de silano.

[3] El *masterbatch* contenía la misma cantidad estequiométrica de grupos fenólicos (0,023 moles por 100 g) de los estabilizantes tal como se indica. Se añadió el 5% en peso del *masterbatch* al copolímero de silano.

Estos exámenes muestran que las composiciones de estabilización según la presente invención, que comprenden Irganox 1330, Hostanox SE 10 y Lowinox WSP, son más efectivas en la mejora de las propiedades de envejecimiento del polímero en comparación con las composiciones comparativas.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición para la reticulación y estabilización de un polímero que contiene grupos silano hidrolizables, que comprende un ácido sulfónico catalizador de condensación de silanoles, y un estabilizante que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (I):



(I)

en la que

R es un radical hidrocarbilo alifático o aromático no sustituido o sustituido que puede comprender heteroátomos;

R' es un radical hidrocarbilo,

R" es un radical hidrocarbilo, siendo R' y/o R" un radical voluminoso,

X_1, X_2 y X_3 son igual o diferentes H u OH, de forma que, como mínimo, X_1, X_2 o X_3 es OH,

y n es de 1 a 4

2. Utilización, según la reivindicación 1, en la que en el estabilizante según la fórmula (I)

R es un radical hidrocarbilo alifático que puede comprender grupos hidroxi,

X_1 es OH, X_2 y X_3 es H,

R' es un radical hidrocarbilo alifático voluminoso,

R" es un radical hidrocarbilo alifático y

n es 2;

3. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en el estabilizante según la fórmula (I)

R' es 1-metilciclohexilo o tertbutilo y

R" es CH_3;

4. Utilización, según la reivindicación 3, en la que en el estabilizante según la fórmula (I)

R" es CH_2.

5. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende adicionalmente un compuesto de fórmula (II):

$$R''' - (S)_p - R''' \qquad \text{(II)}$$

en la que

R"' es un radical hidrocarbilo alifático y

p es de 1 a 6.

6. Utilización, según la reivindicación 5, en la que en el compuesto según la fórmula (II)

R''' es un radical hidrocarbilo alifático de C_{12} a C_{20} y

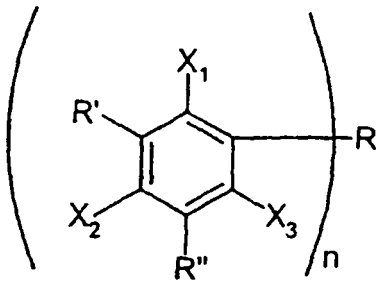
p es 1 ó 2.

7. Utilización, según la reivindicación 6, en la que en el compuesto según la fórmula (II)

R''' es octadecilo y

p es 2.

8. Polímero estabilizado que contiene grupos silano reticulados, en el que la reticulación se ha realizado mediante la utilización de un ácido sulfónico como catalizador de condensación de silanoles, **caracterizado** porque éste contiene un estabilizante que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (I):



(I)

en la que

R es un radical hidrocarbilo alifático o aromático no sustituido o sustituido que puede comprender heteroátomos;

R' es un radical hidrocarbilo,

R" es un radical hidrocarbilo,

y siendo R' y/o R" un radical voluminoso,

X_1, X_2 y X_3 son igual o diferentes H u OH, de forma que, como mínimo, X_1, X_2 o X_3 es OH,

y n es de 1 a 4;

9. Polímero, según la reivindicación 8, en el que en el estabilizante según la fórmula (I)

R es un radical hidrocarbilo alifático que puede comprender grupos hidroxi,

X_1 es OH, X_2 y X_3 es H,

R' es un radical hidrocarbilo alifático voluminoso,

R" es un radical hidrocarbilo alifático,

n es 2;

10. Polímero, según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, en el que en el estabilizante según la fórmula (I)

R' es 1-metilciclohexilo o tertbutilo y

R" es CH_3;

11. Polímero, según la reivindicación 10, en el que en el estabilizante según la fórmula (I)

R" es CH_2.

12. Polímero, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende adicionalmente un compuesto de fórmula (II):

$$R''' - (S)_p - R''' \qquad (II)$$

en la que

R''' es un radical hidrocarbilo alifático y

p es de 1 a 6.

13. Polímero, según la reivindicación 12, en el que en el compuesto según la fórmula (II)

R''' es un radical hidrocarbilo aromático de C_{12} a C_{20} y

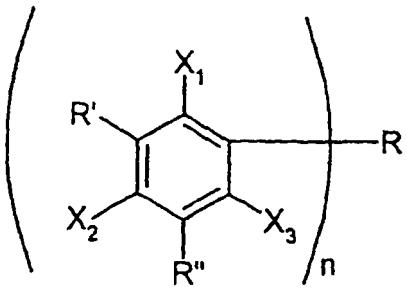
p es 1 ó 2.

14. Polímero, según la reivindicación 13, en el que en el compuesto según la fórmula (II)

R''' es octadecilo y

p es 2.

15. Proceso para la reticulación y estabilización de polímeros que contienen grupos silanos, mediante la utilización de un ácido sulfónico como catalizador de condensación de silanoles, **caracterizado** porque el proceso se lleva a cabo en presencia de un estabilizante que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (I):



(I)

en la que

R es un radical hidrocarbilo alifático o aromático no sustituido o sustituido que puede comprender heteroátomos;

R' es un radical hidrocarbilo,

R" es un radical hidrocarbilo,

y siendo R' y/o R" un radical voluminoso,

X_1, X_2 y X_3 son igual o diferentes H u OH, de forma que, como mínimo, X_1, X_2 o X_3 es OH,

y n es de 1 a 4;

16. Proceso, según la reivindicación 15, en el que en el estabilizante según la fórmula (I)

R es un radical hidrocarbilo alifático que puede comprender grupos hidroxi,

X_1 es OH, X_2 y X_3 es H,

R' es un radical hidrocarbilo alifático voluminoso,

R" es un radical hidrocarbilo alifático y

n es 2;

17. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, en el que en el estabilizante según la fórmula (I)

R' es 1-metilciclohexilo o tertbutilo y

R" es CH_3;

18. Proceso, según la reivindicación 17, en el que en el estabilizante según la fórmula (I)

R es CH_2.

19. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que el proceso se lleva a cabo en la presencia de un compuesto adicional de fórmula (II):

$$R''' - (S)_p - R''' \qquad \text{(II)}$$

en la que

R"' es un radical hidrocarbilo alifático y

p es de 1 a 6.

20. Proceso, según la reivindicación 19, en el que en el compuesto según la fórmula (II)

R"' es un radical hidrocarbilo alifático de C_{12} a C_{20} y

p es 1 ó 2.

21. Proceso, según la reivindicación 20, en el que en el compuesto según la fórmula (II)

R"' es octadecilo y

p es 2.