



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 700**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08K 5/372** (2006.01)  
**C08K 5/13** (2006.01)  
**C08L 43/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04003302 .9**  
86 Fecha de presentación : **02.05.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1433811**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2004**

54 Título: **Utilización de compuestos de polisulfuro, para la estabilización de polímeros reticulados que contienen grupos silano.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.10.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.10.2007**

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

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

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

ES 2 281 700 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Utilización de compuestos de polisulfuro, para la 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 catalizador ácido de condensación de silanoles. Además, la presente invención se refiere a un polímero estabilizado que contiene grupos silano reticulados, en el que la reticulación se ha llevado a cabo utilizando un catalizador ácido de condensación de silanoles, y a un proceso para la reticulación y estabilización de polímeros que contienen grupos silano mediante la utilización de un catalizador ácido de condensación de silanoles.

Se conoce que la reticulación como tal de polímeros por medio de aditivos mejora 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 pueden obtener mediante la hidrólisis de los grupos silano. Para la reticulación de estos polímeros, se debe utilizar un catalizador de condensación de silanoles. Son catalizadores convencionales, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño tales como dilaurato de dibutil estaño (DBTDL). Además, se conoce que el proceso de reticulación se lleva a cabo de forma ventajosa en la presencia del catalizador ácido de condensación de silanoles. En contraste con los catalizadores orgánicos de estaño convencionales, los catalizadores ácidos permiten que la reticulación tenga lugar rápidamente ya a temperatura ambiente. Estos catalizadores ácidos de condensación de silanoles se dan a conocer, por ejemplo, en las Patentes WO 92/21721 y 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 provocada por la oxidación térmica, la radiación UV, el procesado y la penetración de iones metálicos, tales como iones de cobre.

Para la estabilización de polímeros reticulados, resulta claro que el estabilizante se debe añadir al polímero antes de que se lleve a cabo la etapa de reticulación. En el caso de polímeros que contienen grupos silano, en los que la reticulación se realiza mediante la condensación de los grupos silano, el estabilizante se añade habitualmente al polímero junto con el catalizador de condensación de silanoles, preferentemente en la forma de una "mezcla madre" (*masterbatch*).

Por lo tanto, el estabilizante debe ser compatible con el catalizador de condensación de silanoles, es decir, no se debe degradar en contacto con el catalizador, dado que esto puede conducir a exudación, es decir, a migraciones del estabilizante o fragmentos del mismo a la superficie de la composición o del polímero. La exudación puede ya tener lugar en el *masterbatch*, lo que provoca problemas durante el procesado del polímero, por ejemplo, en un extrusor, 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. Un bloqueo de este tipo 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.

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

Además, el estabilizante no debe inhibir o disminuir la actividad del catalizador, o afectar negativamente 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*, conduciendo de este modo 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 hidrólisis catalizada por ácido del éster.

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 unido directamente a un grupo aromático, también se degradan en presencia de catalizadores ácidos de condensación de silanoles, provocando 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 catalizadores ácidos, así como para el proceso de reticulación de polímeros que contienen grupos silano en presencia de los catalizadores ácidos de condensación de silanoles, de manera que el estabilizante no provoque problemas de exudación, no genere un mal olor, no inhiba la actividad del catalizador y proporcione la mejora deseada de las propiedades de envejecimiento del polímero, en particular con respecto a la degradación termo-oxidativa.

## ES 2 281 700 T3

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 ésteres.

Por lo tanto, la presente invención da a conocer una composición para la reticulación y estabilización de polímeros que contienen grupos silanos hidrolizables, que comprende un catalizador ácido de condensación de silanoles, que comprende un estabilizante que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (II):

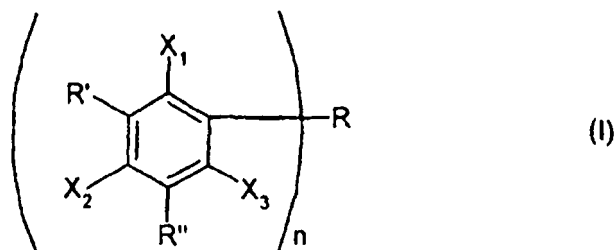


en la que

$R'''$  es un radical hidrocarbilo alifático y

$p$  es de 1 a 6.

La composición puede comprender además un estabilizante que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (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 diferentemente H u OH, de manera que, como mínimo,  $X_1$ ,  $X_2$  o  $X_3$  es OH,

y  $n$  es 1 a 4;

Es preferente que  $R$  no esté sustituido. Sin embargo, si  $R$  está sustituido, es preferente que contenga como sustituyentes solamente radicales hidroxilo.

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 unidos directamente a un grupo aromático.

Además, es preferente que en la fórmula (I)  $n$  sea 2 ó 3.

Preferentemente,  $R'$  es un radical hidrocarbilo voluminoso.

Además, en la fórmula (I)  $X_1$  es preferentemente OH.

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

Además, la presente invención da a conocer un polímero estabilizado que contiene grupos silanos reticulados, en los que la reticulación se ha llevado a cabo utilizando un ácido sulfónico catalizador de condensación de silanoles que comprende un estabilizante para la composición de la presente invención, tal como el que se ha especificado anteriormente. Además, 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 ácido de condensación de silanoles, en el que el proceso se lleva a cabo en presencia de un estabilizante para la composición de la presente invención, tal como el que se ha especificado anteriormente.

## ES 2 281 700 T3

La composición, polímero o proceso de la presente invención puede comprender como estabilizante o bien un compuesto único (II), tal como el que se ha caracterizado anteriormente, o bien una mezcla de los mismos.

5 En la composición, polímero o proceso de la presente 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 provocados por la exudación, por ejemplo, durante la extrusión del polímero que contiene grupos silano mezclados con la composición de reticulación.

10 Además, de la composición, polímero o proceso de la presente invención, no se evaporan sustancias volátiles al aire y, de este modo, no se provoca un mal olor.

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

15 En una realización preferente, la composición de la presente 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,

20  $X_1$  es OH,  $X_2$  y  $X_3$  es H,

R' es un radical hidrocarbilo alifático voluminoso,

R'' es un radical hidrocarbilo alifático,

25 n es 2;

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

30 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  $CH_2$ .

35 Más preferentemente, en la fórmula (II) p es 2.

Además, estos estabilizantes son preferentes en el polímero y proceso de la presente invención.

40 En una realización adicionalmente preferente, la composición de la presente invención comprende un estabilizante que se selecciona del grupo que comprende 2,2'-metilen-bis(6-(1-metil-ciclohexil)para-cresol) (que corresponde al compuesto de fórmula (I) en el 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'-metilen-bis(4-metil-6-tert-butilfenol) (que corresponde al compuesto de fórmula (I) en el 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 di-octadecil-disulfuro (que corresponde al compuesto de fórmula (II) en el que R''' es octadecilo y p es 2).

45 Este estabilizante es preferente además en el polímero y proceso de la presente invención.

50 En una realización particularmente preferente, la composición de la presente invención comprende 2-2'-metilen-bis(6-(1-metil-ciclohexil)para-cresol) como un estabilizante. Además, es particularmente preferente que el polímero de la presente invención, así como el proceso de la presente invención comprendan este estabilizante.

Además, este estabilizante particularmente preferente se puede utilizar de forma ventajosa en una mezcla con 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-tert-butilfenol).

55 La composición de la presente invención se añade preferentemente al polímero reticulable en forma de un concentrado de aditivos o *masterbatch*, es decir, se mezclan los aditivos, tales como el catalizador y el estabilizante, con un polímero, tal como un homopolímero o copolímero de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad o copolímero de polietileno-acrilato de metil-etilbutilo que contiene de un 1 a un 50 por ciento en peso del acrilato y mezclas de los mismos. Constituyentes adicionales del *masterbatch* pueden ser, por ejemplo, un agente desecante y un retardante de la llama.

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

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

## ES 2 281 700 T3

La composición de la presente invención comprende un compuesto ácido sulfónico como catalizador de la condensación de silanoles.

Es preferente además que el catalizador de condensación de silanoles sea un compuesto ácido sulfónico según la fórmula (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 en el caso del naftaleno.

Es además preferente 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 de dodecilo y tetrapropilo. Debido a la disponibilidad comercial, es más preferente que el grupo arilo sea un grupo benceno sustituido con un sustituyente alquilo que contiene 12 átomos de carbono.

Actualmente, los compuestos de fórmula (III) más preferentes son ácido dodecil bencensulfónico y ácido tetrapropil bencensulfónico.

Además, el catalizador de condensación de silanoles puede ser 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 un 0,0001 a un 3% en peso, más preferentemente, de 0,001 a un 2% en peso, y más preferentemente, de un 0,005 a un 1% en peso, en base a la cantidad de polímeros que contienen los grupos silanol en la composición.

La cantidad efectiva de catalizador depende del peso molecular del catalizador utilizado. De este modo, se requiere una cantidad menor 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 del 0,02 al 5% en peso, más preferentemente del 0,05 al 2% en peso, aproximadamente.

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

Los grupos silanos hidrolizables se pueden introducir en el polímero mediante copolimerización, por ejemplo, de monómeros de etileno con comonómeros que contienen grupos silano, o mediante injerto, es decir, mediante la modificación química del polímero por adición de grupos silanos, principalmente en una reacción de radicales. Ambos procedimientos son bien conocidos en la técnica.

Preferentemente, el polímero que contiene los grupos 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



en la que

R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o hidrocarbilo (met)acriloxi etilénicamente insaturado,

R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

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

q es 0, 1 ó 2.

Ejemplos especiales de los compuestos de silano insaturados son aquellos en los que R<sup>1</sup> es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o propil gamma-(met)acriloxi; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquil o arilamino; y R<sup>2</sup>, si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

# ES 2 281 700 T3

Un compuesto de silano insaturado preferente se representa por la fórmula



5 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.

10 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.

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

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

25 Son comonómeros especialmente preferentes el acrilato de butilo, el acrilato de etilo y el acrilato de metilo.

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

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

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

40 La composición polimérica de la presente invención puede contener además varios aditivos, tales como compuestos termoplásticos miscibles, estabilizantes adicionales, lubricantes, materiales de carga, agentes colorantes y agentes de formación de espuma.

Se incorporan en la presente descripción los siguientes ejemplos, para ilustrar adicionalmente la presente invención:

## 45 Ejemplos

1. Para ilustrar el efecto de las composiciones estabilizantes de la presente invención, se prepararon y granulizaron *masterbatches* que contienen estabilizantes con ácido sulfónico (ácido dodecil bencensulfónico) catalizador de condensación de silanoles (formulación 2) y sin catalizador (formulación 1) en un mezclador de lotes Brabender de 250 ml a 160°C durante 15 minutos, de acuerdo con la Tabla 1:

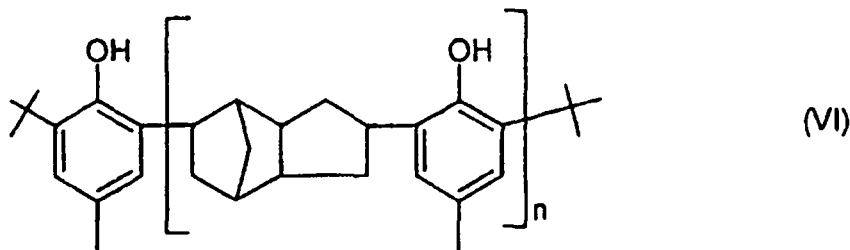
55 TABLA 1

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

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

## ES 2 281 700 T3

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



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

2. Para evaluar la estabilidad de los estabilizantes en ambiente ácido, se llevaron a cabo exámenes extracción de HPLC según el procedimiento siguiente:

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

Se inyectaron 10  $\mu$ l de muestra extraídos del vial dentro de una columna de 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 un 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 recibida por el HPLC antes del tratamiento de envejecimiento se ha establecido como el 100%. La tabla describe el % de estabilizante que permanece en las formulaciones en relación 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
<b>Después de 1 semana a 23°C:</b>	
<b>Irganox 1035 (Comp.)</b>	80 %
<b>Lowinox TBM 6P (Comp.)</b>	95 %
<b>Irganox 1330</b>	> 99 %
<b>Lowinox WSP</b>	> 99 %
<b>Después de 3 semanas a 55°C y 1 semana a 23°C:</b>	
<b>Irganox 1035 (Comp.)</b>	< 5 %
<b>Lowinox TBM 6P (Comp.)</b>	75 %
<b>Irganox 1330</b>	> 99 %
<b>Lowinox WSP</b>	>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 comprenden 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 disminuyen en la concentración de estabilizante, incluso cuando se almacenan durante un tiempo largo a temperatura elevada.

## ES 2 281 700 T3

3. Se mezcló en seco un cinco por ciento en peso de los gránulos de las formulaciones de la Tabla 1 con un 95 por ciento peso de gránulos de copolímero de LDPE-silano (contenido en VTMS = 1,9% en peso, MFR<sub>2</sub> = 1 g/10 min). Las mezclas de gránulos se extruyeron en un extrusor de laboratorio sobre un conductor de cobre sólido de 1,5 mm<sup>2</sup> para formar un cable aislado con una capa de aislamiento de plástico de 0,7 mm de grosor.

Se recogieron 100 g de los cables junto con 5 g de agua en bolsas de polietileno con recubrimiento de lámina de aluminio. Las bolsas se sellaron de manera estanca por calor para formar una envoltura cerrada herméticamente.

Los cables se almacenaron y se reticularon en este paquete durante una semana a 23°C.

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

	5% formulación 1 + 95% copolímero de silano	5% formulación 2 + 95% 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

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

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

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

Cada día, se examinó la formación de grietas en el aislamiento en las muestras envejecidas según el examen de mandril que se describe en IEC 60811-1-2.

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

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 281 700 T3

TABLA 4

	Día de aparición de grietas en la composición de polímero
Irganox 1035 (FF) (Comp.) <sup>1</sup>	2
Lowinox CLP <sup>1</sup>	5
Irganox 1330 (FF) <sup>1</sup>	5
Irganox PS 802 (Comp.) <sup>2</sup>	3
*Hostanox SE10 <sup>2</sup>	6
Irganox 1076 (Comp.) <sup>3</sup>	1
Lowinox WSP <sup>3</sup>	4
<p>* De acuerdo con la invención.</p> <p><sup>1</sup> El <i>masterbatch</i> contenía la misma cantidad estequiométrica de grupos fenol (6,8 mmoles por 100 g) de los estabilizantes que se indican, el 2% en peso de Hostanox OSP1 y el 3% en peso de Irganox PS 802, se añadió el 5% en peso del <i>masterbatch</i> al copolímero de silano.</p> <p><sup>2</sup> El <i>masterbatch</i> contenía la misma cantidad estequiométrica de grupos sulfuro (4,4 mmoles por 100 g) de los estabilizantes que se indican, el 2% en peso de Hostanox OSP1 y el 1,75% en peso de Irganox 1330. Se añadió el 5% en peso del <i>masterbatch</i> al copolímero de silano.</p> <p><sup>3</sup> El <i>masterbatch</i> contenía la misma cantidad estequiométrica de grupos fenólicos (0,023 moles por 100 g) de los estabilizantes que se indican. Se añadió el 5 % en peso del <i>masterbatch</i> al copolímero de silano.</p>	

Estos exámenes muestran que las composiciones estabilizantes 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

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



10 en la que

15  $R'''$  es un radical hidrocarbilo alifático y  $p$  es de 1 a 6.

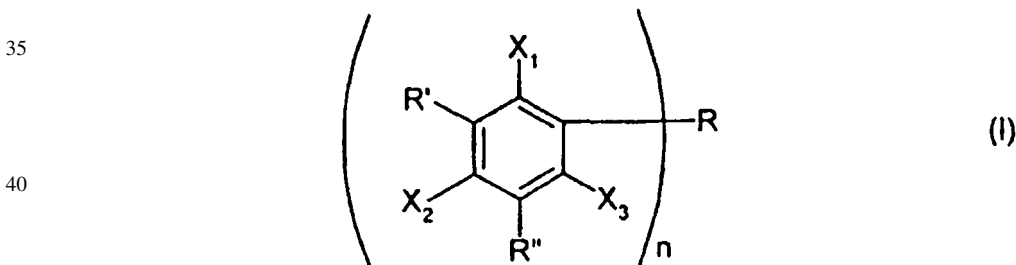
2. Utilización, según la reivindicación 1, en la que en el compuesto según la fórmula (II)

20  $R'''$  es un radical hidrocarbilo alifático de  $C_{12}$  a  $C_{20}$  y  $p$  es 1 ó 2.

3. Utilización, según la reivindicación 2, en la que en el compuesto según la fórmula (II)

25  $R'''$  es octadecilo, y  $p$  es 2.

30 4. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende también un estabilizante que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (I):



45 en la que

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

50  $R'$  es un radical hidrocarbilo,

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

55  $X_1, X_2$  o  $X_3$  son igual o diferentemente H u OH, de manera que como mínimo,  $X_1, X_2$  o  $X_3$  es OH,

y  $n$  es de 1 a 4.

5. Utilización, según la reivindicación 4, en la que en el compuesto según la fórmula (I)

60  $R$  es un radical hidrocarbilo alifático que puede comprender grupos hidroxilo,

$X_1$  es OH,  $X_2$  y  $X_3$  es H,

65  $R'$  es un radical hidrocarbilo alifático voluminoso,

$R''$  es un radical hidrocarbilo alifático y

$n$  es 2.

## ES 2 281 700 T3

6. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, en la que en el compuesto según la fórmula (I)

R' es 1-metilciclohexilo o tert-butilo y

5 R'' es CH<sub>3</sub>.

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

R es CH<sub>2</sub>.

10

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

15



en la que

R''' es un radical hidrocarbilo alifático y

20

p es de 1 a 6.

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

25

R''' es un radical hidrocarbilo alifático de C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub> y

p es 1 ó 2.

10. Polímero, según la reivindicación 9, en el que en el compuesto estabilizante según la fórmula (II)

30

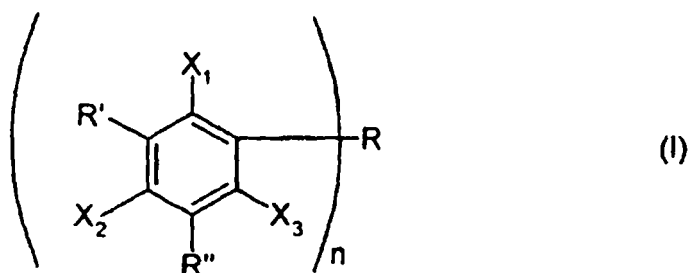
R''' es octadecilo

y p es 2.

35

11. Polímero, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende también un estabilizante que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (I):

40



50

en la que

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

55

R' es un radical hidrocarbilo,

R'' es un radical hidrocarbilo,

60

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

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> o X<sub>3</sub> son igual o diferentemente H u OH, de manera que como mínimo, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> o X<sub>3</sub> es OH,

y n es de 1 a 4.

65

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

R es una radical hidrocarbilo alifático que puede comprender grupos hidroxilo

## ES 2 281 700 T3

$X_1$  es OH,  $X_2$  y  $X_3$  es H,

$R'$  es un radical hidrocarbilo alifático voluminoso,

5  $R''$  es un radical hidrocarbilo alifático,

$n$  es 2.

10 13. Polímero, según cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, en el que en el compuesto estabilizante según la fórmula (I)

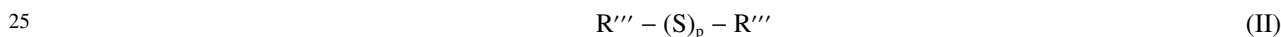
$R'$  es 1-metilciclohexilo o tert-butilo y

$R''$  es  $CH_3$ .

15 14. Polímero, según la reivindicación 13, en el que en el compuesto estabilizante según la fórmula (I)

$R$  es  $CH_2$ .

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



en la que

30  $R'''$  es un radical hidrocarbilo alifático y

$p$  es de 1 a 6.

35 16. Proceso, según la reivindicación 15, en el que en el compuesto estabilizante según la fórmula (II)

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

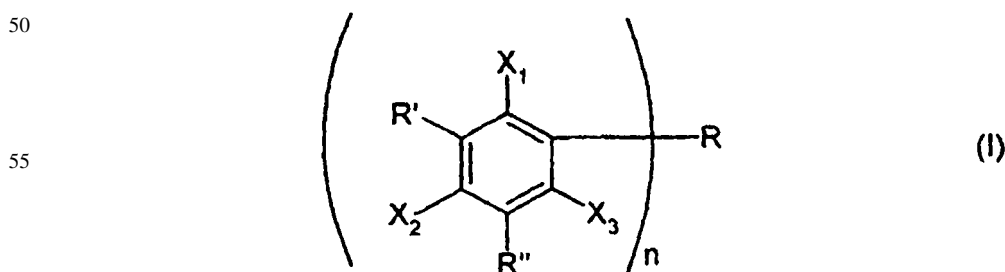
$p$  es 1 ó 2.

40 17. Proceso, según la reivindicación 16, en el que en el compuesto estabilizante según la fórmula (II)

$R'''$  es octadecilo

y  $p$  es 2.

45 18. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que el proceso se lleva a cabo en presencia de un estabilizante adicional, que es neutro o ácido, no contiene grupos éster y es un compuesto según la fórmula (I)



en la que

65  $R$  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,

## ES 2 281 700 T3

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

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> o X<sub>3</sub> son igual o diferentemente H u OH, de manera que como mínimo, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> o X<sub>3</sub> es OH,

5 y n es de 1 a 4.

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

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

10

X<sub>1</sub> es OH, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> es H,

R' es un radical hidrocarbilo alifático voluminoso,

15

R'' es un radical hidrocarbilo alifático,

n es 2.

20

20. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 18 ó 19, en el que en el compuesto estabilizante según la fórmula (I)

R' es 1-metilciclohexilo o tert-butilo y

R'' es CH<sub>3</sub>.

25

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

R es CH<sub>2</sub>.

30

35

40

45

50

55

60

65