

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 844**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/5419** (2006.01)

**C08K 5/5425** (2006.01)

**C07F 7/18** (2006.01)

**C08F 230/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2009 E 12154807 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2465897**

54 Título: **Estuche patrón que contiene unos catalizadores de codensación con silanoles para la reticulación de combinaciones poliméricas rellenas con materiales de carga y no rellenas**

30 Prioridad:

**09.09.2008 DE 102008041918**

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

**12.04.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEISSENBACH, KERSTIN;  
IOANNIDIS, ARISTIDIS y  
BIELAWSKI, BASTIAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 400 844 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

Estuche patrón que contiene unos catalizadores de condensación con silanoles para la reticulación de combinaciones poliméricas rellenas con materiales de carga y no rellenas.

5 El invento se refiere a un estuche patrón (del inglés master kit) que contiene una composición de un compuesto de silano con funciones orgánicas, en particular de un compuesto de silano una vez insaturado, y de un ácido orgánico seleccionado o de un compuesto precursor que pone en libertad un ácido orgánico seleccionado, tal como un compuesto precursor olefínico que contiene silicio de un ácido orgánico seleccionado, así como a unos procedimientos para la preparación de combinaciones poliméricas, tales como granulados y/o productos acabados, constituidas por unos polímeros de base termoplásticos y/o unos monómeros y/o un prepolímero de los polímeros de base termoplásticos mediando utilización de la composición, del ácido orgánico seleccionado o del compuesto precursor que pone en libertad este ácido. Además, el invento se refiere a los polímeros preparados, a materiales sintéticos rellenos con materiales de carga, por ejemplo en forma de un granulado, de un producto acabado, de cuerpos moldeados y/o de artículos, tales como tubos o cables.

15 Para la preparación de combinaciones poliméricas rellenas y no rellenas con materiales de carga, en particular de un polietileno (PE) y de sus copolímeros, es conocido, para la reticulación de polietilenos injertados con silanos o copolimerizados con silanos, emplear como catalizadores de condensación con silanoles unos compuestos orgánicos de estaño o unos ácidos sulfónicos aromáticos (Borealis Ambicat®). Resulta desventajosa en el caso de los compuestos orgánicos de estaño su significativa toxicidad, mientras que los ácidos sulfónicos se hacen apreciables por su olor penetrante, que se prolonga a lo largo de todas las etapas del proceso hasta llegar al producto final. Mediante unos productos secundarios condicionados por la reacción, las combinaciones poliméricas reticuladas con ácidos sulfónicos no son apropiadas para ser empleadas en el sector alimentario ni en el sector del abastecimiento de agua potable, por ejemplo para la producción de tubos para agua potable. Unos usuales catalizadores de condensación con silanoles que contienen estaño son el dilaurato de dibutil-estaño (DBTDL) y el dilaurato de dioctil-estaño (DOTL), que actúan como catalizadores a través de su esfera de coordinación.

25 Es conocido, para la preparación de polímeros reticulables por la humedad, injertar unos silanos sobre unas cadenas de polímeros, en presencia de unos agentes formadores de radicales, y después de la conformación llevar a cabo la reticulación por la humedad en presencia de los mencionados catalizadores de hidrólisis de silanos y/o catalizadores de condensación con silanoles. La reticulación por la humedad de unos polímeros con unos silanos insaturados hidrolizables se emplea mundialmente para la producción de cables, tubos, espumas, etc. Unos procedimientos de este tipo se conocen bajo los nombres del proceso Sioplas (documentos de patentes alemanas DE 19 63 571 C3, DE 21 51 270 C3 y documento de patente de los EE.UU. US 3.646.155) y del proceso Monosil (documentos DE 25 54 525 C3 y US 4.117.195). Mientras que, en el caso del proceso Monosil, el catalizador de reticulación se añade ya durante la primera etapa de elaboración, en el caso del proceso Sioplas la adición del catalizador de reticulación se efectúa tan solo en la etapa subsiguiente. Además, unos silanos con funciones vinilo se pueden copolimerizar en común con los monómeros y/o prepolímeros directamente para formar el polímero de base o a continuación se pueden acoplar a través de un injerto sobre las cadenas de polímeros.

40 El documento de patente europea EP 207 627 divulga otros sistemas de catalizadores que contienen estaño y unos copolímeros modificados con ellos, que se basan en la reacción del óxido de dibutil-estaño con unos copolímeros de etileno y ácido acrílico. El documento de patente japonesa JP 58013613 utiliza Sn(acetilo)<sub>2</sub> como catalizador y el documento JP 05162237 enseña la utilización de carboxilatos de estaño, zinc o cobalto en común con grupos hidrocarbilo combinados como catalizadores de condensación con silanoles, tales como el maleato de dioctil-estaño, el óxido de monobutil-estaño, el dimetiloxibutil-estaño o el diacetato de dibutil-estaño. El documento JP 3656545 emplea para la reticulación jabones de zinc y de aluminio, tales como el octilato de zinc y el laurato de aluminio. El documento JP 1042509 divulga, para la reticulación de silanos, asimismo la utilización de unos compuestos orgánicos de estaño, pero también de unos ésteres de ácidos alquil-titánicos que se basan en compuestos de quelatos de titanio. A partir del documento JP09-040713 se conoce la preparación de poliolefinas modificadas con silanos mediante una reacción de una poliolefina y de dos compuestos de silano modificados, mediando utilización de un ácido orgánico como catalizador de condensación con silanoles.

50 Una misión del presente invento es desarrollar unos nuevos catalizadores de hidrólisis de silanos y/o de condensación con silanoles, que no presenten las mencionadas desventajas de los catalizadores conocidos a partir del estado de la técnica, y que preferiblemente se puedan dispersar u homogeneizar con unos polímeros copolimerizados con silanos e injertados con silanos y/o con unos monómeros o prepolímeros. De manera preferida los catalizadores de hidrólisis de silanos y/o los catalizadores de condensación con silanoles son desde cerosos hasta sólidos y/o se aplican sobre un material de soporte.

55 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el estuche patrón conforme al invento que corresponde a las características de la reivindicación 1, y los procedimientos conformes al invento con las características de las reivindicaciones 4 y 5, así como los productos conformes al invento tales como polímeros, combinaciones poliméricas, productos y el estuche de polímeros de modo correspondiente a las características de las

reivindicaciones 7, 8 y 9 de esta patente, así como mediante la utilización según la reivindicación 10. Unas formas preferidas de realización se pueden tomar de las reivindicaciones secundarias y de la memoria descriptiva.

5 De manera sorprendente se encontró que, en el caso del empleo del estuche patrón conforme al invento, de una manera sencilla y rentable, con unos polímeros de base termoplásticos, unos monómeros y/o unos prepolímeros de los polímeros de base, se pueden producir unas combinaciones poliméricas, que no tienen las mencionadas desventajas, tales como la toxicidad y el perjuicio causado por el olor. Según sea la composición, en el procedimiento para la preparación de combinaciones poliméricas tampoco se ponen en libertad en conjunto ya alcoholes de ningún tipo.

10 Por ejemplo, cuando por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, se mezcla con un correspondiente polímero de base injertado con un silano sustituido con carboxilo, y eventualmente después de la conformación se efectúa una reticulación en presencia de la humedad. Adicionalmente, el injerto o la copolimerización se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto de silano con funciones orgánicas, tal como un alcoxi-silano de la Fórmula general III seguidamente descrita.

15 Mediante el empleo del estuche patrón conforme al invento se pueden preparar unas composiciones, que como componentes del grupo a) contienen por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, y/o un compuesto de silano con funciones orgánicas, y que como componentes del grupo b) contienen el ácido mirístico o un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, tal como una sal de un metal alcalino o alcalino-térreo de este ácido, tal como el miristato de sodio, el dimiristato de magnesio, o un anhídrido o unos ésteres, por ejemplo triglicéridos, como los que se presentan en grasas y aceites.

20 Es objeto del invento un estuche patrón, que comprende en particular una composición seguidamente descrita, en donde el estuche patrón, como componente A,

- contiene de 0,1 a 20 % en peso, en particular de 0,1 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 5 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,1 a 3 % en peso, de manera también preferida de 0,5 a 5 % en peso en el componente A de por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que
- 25 contiene silicio, o de por lo menos un ácido mirístico o un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, y hasta llegar a 100 % en peso del componente A, un material de soporte, o
- en unas alternativas, contiene adicionalmente un estabilizador, un material aditivo o mezclas de éstos, hasta llegar a 100 % en peso del componente A, y
- eventualmente, como componente B, en un 60 hasta 99,9 % en peso en el componente B, un compuesto
- 30 de silano con funciones orgánicas de la Fórmula III seguidamente definida, siendo **b**, **a**, **B**, **R<sup>4</sup>** y **R<sup>5</sup>** como seguidamente se definen, así como
- eventualmente en un 0,05 hasta 10 % en peso, un agente formador de radicales y
- eventualmente en un 0,05 hasta 10 % en peso, por lo menos un agente estabilizador y/o
- 35 - en un 0,05 a 99,99 % en peso, por lo menos un material de soporte, un agente estabilizador, un material aditivo o unas mezclas de éstos; como otros materiales aditivos entran en consideración unos materiales de carga, unos aditivos o unas mezclas de éstos, proporcionando los datos cuantitativos en conjunto un 100 % en peso en el componente B.

40 Unas composiciones especialmente preferidas contienen como componentes por lo menos un compuesto de silano con funciones orgánicas y, seleccionados entre el grupo del ácido o de los compuestos precursores del ácido, por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, y/o un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico.

Por ejemplo, esta composición preferida puede contener un alcoxi-silano insaturado de la Fórmula general III seguidamente descrita, tal como un vinil-alcoxi-silano, y un compuesto de las Fórmulas generales I y/o II seguidamente descritas y/o uno de los ácidos grasos mencionados a continuación.

45 Unas composiciones preferidas alternativas contienen, entre el grupo del ácido o de los compuestos precursores del ácido, por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, y/o el ácido mirístico y/o un compuesto precursor, exento de silicio que contiene ácido mirístico, de por lo menos dos de los compuestos mencionados, es decir de los compuestos precursores o del ácido y eventualmente por lo menos un compuesto de silano con funciones orgánicas. Un ejemplo de una tal composición comprende un compuesto precursor del ácido

50 mirístico que contiene silicio, y como segundo compuesto el ácido mirístico. Otro ejemplo más es una composición que comprende un silano sustituido con tetracarboxi, tal como el tetramiristil-silano, el tetralauril-silano o unos silanos correspondientemente mezclados o mezclas de los silanos con ácido mirístico.

Las composiciones son apropiadas para su uso en un proceso Monosil, un proceso Sioplas con unos polímeros de base termoplásticos o en un procedimiento de copolimerización con monómeros y/o prepolímeros de los polímeros

55 de base termoplásticos.

Como polímeros de base termoplásticos en el sentido del invento se entienden en particular los de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), las poliamidas (PA), un poli(metacrilato de metilo) (PMMA), un policarbonato (PC), un polietileno (PE), un polipropileno (PP), un poliestireno (PS), un poli(cloruro de vinilo) (PVC) así como los polímeros que se basan en unidades de etileno: copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), EPDM o EPM y/o un celuloide o unos polímeros copolimerizados con silanos, y como monómeros y/o prepolímeros se mencionan seguidamente unos compuestos precursores de estos polímeros de base, tales como etileno y propileno. Otros polímeros de base termoplásticos se mencionan seguidamente.

En particular, la composición está esencialmente exenta de agua, con el fin de reprimir una indeseada hidrólisis y/o condensación antes de la utilización propiamente dicha en el proceso Monosil o Sioplas o en un procedimiento de co-condensación.

Como componente del grupo a), la composición contiene por lo menos

- i) un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio de las Fórmulas generales I y/o II y/o
- ii) un compuesto de silano con funciones orgánicas, que corresponde a un alcoxi-silano insaturado,

correspondiendo el i) a las Fórmulas generales I y/o II,



realizándose que, independientemente unos de otros, **z** es igual a 0, 1, 2 ó 3, **x** es igual a 0, 1, 2 ó 3, **y** es igual a 0, 1, 2 ó 3 y **u** es igual a 0, 1, 2 ó 3, con la condición de que, en la Fórmula I, **z+x** ha de ser menor o igual que 3 y, en la Fórmula II, **y+u** ha de ser independientemente menor o igual que 2; son preferidos, con **z = 1** y **x = 0** o con **z = 0** y **x = 1** los tricarboxi-silanos de la Fórmula I, y/o los tetracarboxi-silanos con **z = 0** y **x = 0**, pero también son apropiados los dicarboxi-silanos con **z = 1** y **x = 1**,

en donde los **A** independientemente unos de otros representan en las Fórmulas I y/o II un grupo de olefina monovalente, tal como en particular

$(\text{R}^9)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^9)-\text{M}_k-$ , en donde los **R<sup>9</sup>** son iguales o diferentes y un **R<sup>9</sup>** es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o un grupo fenilo, el grupo **M** representa un grupo de la serie de  $-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_3$  o  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$  y **k** es igual a 0 o 1, tal como vinilo, alilo, 3-metacriloxi-propilo y/o -acriloxi-propilo, n-3-pentenilo, n-4-butenilo, o

comprende isoprenilo, 3-pentenilo, hexenilo, ciclohexenilo, terpenilo, escualanilo, escualenilo, politerpenilo, betulaprenoxi, cis/trans-poliisoprenilo, o

$\text{R}^8-\text{F}_g-[\text{C}(\text{R}^8)=\text{C}(\text{R}^8)-\text{C}(\text{R}^8)=\text{C}(\text{R}^8)]_r-\text{F}_g-$ , en donde los **R<sup>8</sup>** son iguales o diferentes y un **R<sup>6</sup>** significa un átomo de hidrógeno o grupo alquilo con 1 hasta 3 átomos de C o un grupo arilo o un grupo aralquilo, de manera preferida un grupo metilo o un grupo fenilo, los grupos **F** son iguales o diferentes y un **F** representa un grupo de la serie de  $-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_3-$  o  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ , **r** es igual a 1 hasta 100, en particular a 1 ó 2, y **g** es igual a 0 ó 1,

y con **A** como un radical de olefina bivalente en la Fórmula II, tales como los correspondientes alquilenos, por ejemplo 2-pentenileno, 1,3-butadienileno, iso-3-butenileno, pentenileno, hexenileno, hexenodienileno, ciclohexenileno, terpenileno, escualanileno, escualenileno, politerpenileno y cis/trans-poliisoprenileno,

los **R<sup>1</sup>** corresponden independientemente unos de otros a un grupo carbonil-**R<sup>3</sup>**, es decir a un grupo  $-(\text{CO})\text{R}^3$  ( $-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^3$ ), de manera tal que  $-\text{OR}^1$  es igual a  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}^3$ , correspondiendo **R<sup>3</sup>** a un radical hidrocarbilo que se deriva del ácido mirístico. Por lo tanto, **R<sup>3</sup>** en **R<sup>1</sup>** es un radical KW (= hidrocarbilo) saturado  $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$

los **R<sup>2</sup>** son, independientemente unos de otros, un grupo hidrocarbilo, en particular un grupo alquilo, alquenalilo, alquilarililo, alquenalilarilo y/o arilo lineal, ramificado y/o cíclico, sustituido o no sustituido, con 1 hasta 24 átomos de C, de manera preferida con 1 hasta 18 átomos de C. En particular, con 1 a 3 átomos de C en el caso de los grupos alquilo. Como grupo alquilo son apropiados en particular los grupos etilo, n-propilo y/o i-propilo. Como hidrocarburos sustituidos son apropiados en particular unos hidrocarburos halogenados, tales como unos grupos 3-halógeno-propilo, por ejemplo 3-cloro-propilo o 3-bromo-propilo, que eventualmente son accesibles a una sustitución nucleófila o también mejoran la elaborabilidad.

Así, se pueden emplear preferiblemente también unos compuestos precursores de ácido mirístico, que contienen silicio de las Fórmulas generales I y/o II, que corresponden a di- o tri-carboxi-silanos sustituidos con alquilo, con **z = 0** y **x = 1** ó 2. Ejemplos de ellos son unos carboxi-silanos sustituidos con metilo, dimetilo, etilo o metiletilo, que se basan en el ácido mirístico.

Como grupos carbonil-R<sup>3</sup> se entienden los radicales ácidos de los ácidos carboxílicos orgánicos, tales como R<sup>3</sup>-(CO)-, que como grupo carboxilo están unidos, de una manera correspondiente a las Fórmulas, con el silicio de Si-OR<sup>1</sup>, tal como más arriba se ha expuesto. En general, los radicales de ácidos de las Fórmulas I y/o II se pueden obtener a partir del ácido graso presente en la naturaleza o sintético ácido mirístico (ácido tetradecanoico, R<sup>3</sup> = C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>).

De manera preferida se utiliza, sin embargo el ácido mirístico como ácido graso en las Fórmulas I y/o II con un radical KW hidrófobo, que es lo suficientemente hidrófobo como para no tener, después de su liberación, ningún olor desagradable, y no efloresce a partir de los polímeros preparados. Esta efluorescencia hace por ejemplo que el ácido esteárico y el ácido palmítico sean aptos para emplearse solamente de una manera limitada en unas concentraciones más altas. Por ejemplo, ya en el caso de una concentración, situada por encima de aproximadamente 0,01 % en peso, del ácido esteárico o ácido palmítico puesto en libertad, en referencia a la composición total del polímero, se observa una efluorescencia a modo de una cera en los polímeros preparados. El ácido en las Fórmulas I y/o II es, por lo tanto, el ácido mirístico.

El compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, es apropiado en particular en una forma hidrolizada como catalizador de hidrólisis y/o de condensación de silanos, así como por sí mismo en una forma hidrolizada o no hidrolizada para el injerto sobre un polímero y/o para la copolimerización con un polímero de base, con un polímero/monómero o prepolímero. En una forma hidrolizada, el compuesto de silanol formado contribuye en el caso de la condensación a la reticulación mediante unos puentes de siloxano Si-O-Si formados. Esta reticulación puede efectuarse con otros silanoles, siloxanos, o en general con unos grupos funcionales apropiados para la reticulación, junto a substratos, materiales de carga y/o materiales de soporte. Unos preferidos materiales de carga y/o materiales de soporte son, por lo tanto, hidróxidos de aluminio, hidróxidos de magnesio, ácidos silícicos pirógenos, ácidos silícicos precipitados, silicatos, así como otros de los materiales de carga y materiales de soporte que seguidamente se mencionan.

De manera muy especialmente preferida, la composición contiene como componente (i) en el grupo a) el trimiristato de vinilsilano, así como unos correspondientes compuestos con alquilsilanos del ácido precedentemente mencionado, y/o unos tetracarboxilatos de silanos Si(OR<sup>1</sup>)<sub>4</sub> tales como un tetramiristato de silano. Pueden ser convenientes también, en una dosificación determinada, triestearato de vinilsilano, tripalmitato de vinilsilano, triestearato de alilsilano y/o tripalmitato de alilsilano. Los estearatos y/o palmitatos de silanos deberían preferiblemente ser añadidos dosificadamente de una manera tal que esté presente no más de 1,0 % en peso, de manera preferida entre 0,001 % en peso y 0,8 % en peso, en particular de 0,01 a 0,6 % en peso, del ácido liberado, tal como ácido esteárico o ácido palmítico, en la composición total en % en peso de la combinación polimérica o del polímero que se haya preparado. Un correspondiente valor límite es válido también en el caso de la adición de los ácidos esteárico y/o palmítico libres.

Son especialmente preferidos en cualquier caso aquellos compuestos de los grupos a) y/o b), en los que el ácido orgánico es el ácido mirístico, que disponen de por lo menos un grupo hidrófobo, que hace posible una solubilización o una dispersabilidad con el material sintético.

Tal como más arriba se ha expuesto, la composición contiene como un componente del grupo a) por lo menos i) un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio de las Fórmulas generales I y/o II, y/o ii) un compuesto de silano con funciones orgánicas, que corresponde a un alcoxi-silano insaturado o respectivamente olefínico, correspondiendo el compuesto de silano ii) de manera especialmente preferida a un alcoxi-silano insaturado una vez.

El compuesto de silano con funciones orgánicas es particularmente apropiado para el injerto sobre un polímero y/o para la copolimerización con un monómero, un prepolímero o un polímero de base, y para una subsiguiente reticulación por la humedad en el sentido del presente invento. De manera preferida, también el compuesto precursor que contiene silicio, I y/o II, es apropiado para el injerto sobre un polímero y/o para la copolimerización con un monómero, un prepolímero o un polímero de base y para una subsiguiente reticulación por la humedad en el sentido del presente invento.

La preparación de los carboxi-silanos es conocida desde hace mucho tiempo para un experto en la especialidad. Así, el documento US 4.028.391 divulga unos procedimientos para su preparación, en los que se hacen reaccionar unos clorosilanos con unos ácidos grasos en el seno de pentano. El documento US 2.537.073 divulga otro procedimiento. Por ejemplo, el ácido puede ser calentado a reflujo directamente en el seno de un disolvente no polar tal como pentano, con el triclorosilano o con un triclorosilano funcionalizado, con el fin de obtener el carboxi-silano. Para la preparación de los tetracarboxi-silanos se hace reaccionar por ejemplo el tetraclorosilano con el correspondiente ácido en el seno de un apropiado disolvente (Zeitschrift für Chemie (1963), 3(12), 475-6). Otros procedimientos conciernen a la reacción de las sales o de los anhídros de los ácidos con el tetraclorosilano o con triclorosilanos funcionalizados.

Como compuesto de silano con funciones orgánicas ii) del grupo a) se puede emplear en particular un compuesto que corresponde a la Fórmula general III,



- 5
- siendo, independientemente unos de otros, **b** igual a 0, 1, 2 ó 3 y **a** igual a 0, 1, 2 ó 3, con la condición de que en la Fórmula III **a+b** ha de ser menor o igual que 3,
- 10
- en donde los **B**, independientemente unos de otros, representan un grupo monovalente en la Fórmula III  $(R^7)_2C=C(R^7)-E_q-$ , en la que los **R<sup>7</sup>** son iguales o diferentes y un **R<sup>7</sup>** es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o un grupo fenilo, el grupo **E** representa un grupo de la serie de  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-O(O)C(CH_2)_3-$  o  $-C(O)O-(CH_2)_3-$ , **q** es igual a 0 ó 1, tal como vinilo, alilo, n-3-pentilo, n-4-butenilo, 3-metacriloxi-propilo y/o -acriloxi-propilo, o isoprenilo, hexenilo, ciclohexenilo, terpenilo, escualanilo, escualenilo, politerpenilo, betulaprenoxi, cis/trans-poliisoprenilo, o un **B** comprende un grupo de olefina, por ejemplo  $R^6-D_p-[C(R^6)=C(R^6)-C(R^6)=C(R^6)]_t-D_p-$ , en la que los **R<sup>6</sup>** son iguales o diferentes y un **R<sup>6</sup>** significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 hasta 3 átomos de carbono o un grupo arilo o un grupo aralquilo, de manera preferida un grupo metilo o un grupo fenilo, los grupos **D** son iguales o diferentes y un **D** representa un grupo de la serie de  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-O(O)C(CH_2)_3-$  o  $-C(O)O-(CH_2)_3-$ , **p** es igual a 0 ó 1 y **t** es igual a 1 ó 2.
- 15
- los **R<sup>5</sup>** son, independientemente unos de otros, metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo
- 20
- los **R<sup>4</sup>** son, independientemente unos de otros, un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, en particular un grupo alquilo, alqueno, alquilarilo, alquenilarilo y/o arilo lineal, ramificado y/o cíclico, sustituido o no sustituido, con 1 a 24 átomos de C, en particular con 1 hasta 16 átomos de C, de manera preferida con 1 hasta 8 átomos de C. Los grupos sustituidos son en particular hidrófobos.

25 Como un grupo alquilo es apropiado en particular un grupo etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, ciclo-hexilo, n-octilo, i-octilo o hexadecilo, y como un grupo alquilo sustituido son apropiados en particular un grupo halógeno-alquilo con unos sustituyentes del tipo de cloro o bromo, de manera preferida unos grupos halógeno-alquilo apropiados para la sustitución nucleófila tales como grupos 3-cloro-propilo o 3-bromo-propilo.

De manera especialmente preferida, **B** comprende por lo menos un grupo olefínico, tal como un polietileno, un polipropileno, un copolímero de propileno o un copolímero de etileno, en particular cuando la composición no contiene ningún componente del grupo b), eventualmente en común con un agente formador de radicales y otros agentes estabilizadores y/o aditivos.

30 De manera muy especialmente preferida, la composición contiene como componente (ii) vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-metil-dialcoxi-silano, vinil-trietoximetoxi-silano (VTMOEO), vinil-tri-i-propoxi-silano, vinil-tri-n-butoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-trietoxi-silano, (3-metacriloxi-propil)-trimetoxi-silano (MEMO) y/o vinil-etoxi-dimetoxi-silano y/o unos alil-alcoxi-silanos, tales como alil-trietoxi-silano, unos siloxanos insaturados, tales como preferiblemente vinil-siloxanos oligómeros, o unas mezclas de los compuestos mencionados. Unos preferidos compuestos de silano con funciones orgánicas contienen o bien un grupo vinilo o un grupo metacrililo, puesto que estos compuestos son reactivos frente a radicales y son apropiados para el injerto sobre una cadena de polímero o para la copolimerización con monómeros o prepolímeros.

40 Usualmente, la composición se presenta en estado líquido. Para obtener una más fácil dosificabilidad, es preferido, sin embargo, poner a disposición la composición como una formulación sólida, capaz de corrimiento, por ejemplo sobre un material de soporte y/o un material de carga. El soporte puede presentarse en estado poroso, en forma de partículas, en estado hinchable o eventualmente en forma de una espuma. Como material de soporte son apropiadas en particular unas poliolefinas, tales como un PE, un PP, un EVA o unas mezclas preparadas de polímeros, y como materiales de carga son apropiados los que son inorgánicos o minerales, que eventualmente pueden ser reforzadores, extendedores así como ignífugos. Los materiales de soporte y los materiales de carga se especifican más delante de una manera más detallada.

De manera correspondiente a una preferida forma de realización, la composición se compone de una selección de i) un compuesto precursor de las Fórmulas I y/o II, y/o de ii) un alcoxi-silano una vez insaturado y/o el ácido mirístico y/o un agente formador de radicales, así como eventualmente de por lo menos un agente estabilizador y/o un material aditivo y/o unas mezclas de éstos.

50 De manera correspondiente a otra forma preferida de realización, la composición se compone de una selección de i) un compuesto precursor de las Fórmulas I y/o II, correspondiendo **R<sup>1</sup>** a un grupo carbonil-**R<sup>3</sup>**, en el que **R<sup>3</sup>** se deriva igualmente del ácido mirístico, y/o de ii) un alcoxi-silano olefínico y/o un agente formador de radicales, así como eventualmente de por lo menos un agente estabilizador y/o un material aditivo y/o unas mezclas de éstos.

De manera correspondiente a unas formas de realización preferidas alternativas, la composición se compone de una selección de i) un compuesto precursor de las Fórmulas I y/o II, correspondiendo en particular  $R^1$  a un grupo carbonil- $R^3$ , en el que  $R^3$  se deriva igualmente del ácido mirístico, y/o de un ii) alcoxi-silano olefínico, así como eventualmente de por lo menos un agente estabilizador y/o un material aditivo y/o unas mezclas de éstos.

5 Como el por lo menos un ácido orgánico se emplea como componente en el grupo b)

- iii.a) un ácido graso saturado y/o insaturado (natural o sintético) seleccionado entre el grupo del ácido mirístico

y/o como

10 - iii.b) un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, por ejemplo un anhídrido orgánico o un éster, un particular el ácido antes mencionado o también triglicéridos y/o fosfoglicéridos naturales o sintéticos.

15 En general, los ácidos con radicales hidrocarbilo hidrófobos más largos, a saber el ácido mirístico, son bien apropiados como catalizador de condensación con silanoles. Los ácidos menos hidrófobos, tales como el ácido propiónico, el ácido acético o el ácido fórmico se han de clasificar solamente como convenientes para la reacción con polímeros hidrófobos termoplásticos. De manera correspondiente, también los ácidos grasos de intenso olor, tales como el ácido butírico y el ácido caprílico, a causa de su olor penetrante, son solamente convenientes o desde poco apropiados hasta inapropiados para emplearse en una composición, un estuche patrón, un estuche de polímeros, o un procedimiento conforme al invento. Esto es válido en particular cuando los polímeros o las combinaciones de polímeros que se han preparado se deben utilizar ulteriormente para la producción de tubos para agua potable.

20 El ácido mirístico es un ácido orgánico, que no tiene ningún grupo sulfato o sulfónico, en particular es un ácido orgánico correspondiente a  $R^3$ -COOH. Como compuesto precursor exento de silicio se pueden considerar también los anhídridos, los ésteres o las sales de este ácido orgánico, de manera especialmente preferida, éstos o éstas disponen de un radical hidrocarbilo de cadena larga no polar, en particular sustituido o no sustituido.

30 Por consiguiente se emplean unos ácidos con radicales hidrocarbilo hidrófobos de cadena larga. Estos ácidos pueden actuar también como agentes auxiliares del dispersamiento y/o agentes auxiliares de la elaboración. Por lo general, se emplea como tales ácidos el ácido mirístico (ácido tetradecanoico,  $R^3 = C_{13}H_{27}$  presente en la naturaleza o sintético como ácido orgánico que sirve de catalizador de condensación con silanoles, no siendo apropiados los mencionados ácidos grasos insaturados de cadena corta como agentes auxiliares del dispersamiento y/o agentes auxiliares de la elaboración y pudiendo por consiguiente estar ausentes en las composiciones preferidas.

35 Además, como el compuesto precursor exento de silicio que contiene un ácido, se pueden emplear generalmente ésteres y/o lactonas del ácido antes mencionado o por ejemplo triglicéridos, tal como los que se presentan en grasas o aceites, en particular grasas neutras, o también fosfoglicéridos, tales como lecitina, fosfatidil-etanolamina, fosfatidil-inositol, fosfatidil-serina y/o difosfatidil-glicerol. Junto a los triglicéridos vegetales y animales presentes en la naturaleza se pueden emplear también triglicéridos sintéticos.

40 Un requisito general para el compuesto precursor (exento de Si y/o que contiene Si) consiste en que él ha de ser hidrolizable en las condiciones de procedimiento de los procesos Monosil y/o Sioplas y por consiguiente pone en libertad el ácido mirístico libre. La hidrólisis debería tener lugar de manera preferida tan solo en la etapa de reticulación del procedimiento, en particular después de la conformación, por ejemplo con la entrada en el baño de agua o después de la conformación en presencia de la humedad. Convenientemente, de los compuestos precursores exentos de silicio están excluidos aquellos que son hidrolizados mediando hidrólisis en un ácido inorgánico y un ácido orgánico. Como ácido inorgánico no se considera en el presente caso ningún silanol. Como compuestos precursores exentos de silicio no se entienden ningunos cloruros de ácidos o en general ningunos correspondientes halogenuros de ácidos de los ácidos orgánicos más arriba mencionados. También, los peróxidos de ácidos orgánicos no deben ser considerados como un compuesto precursor exento de silicio.

50 Una composición preferida, que es apropiada en particular para la preparación de combinaciones poliméricas, contiene como componente c) por lo menos un agente formador de radicales. Unos preferidos agentes formadores de radicales son peróxidos orgánicos y/o perésteres orgánicos o mezclas de éstos, tales como preferiblemente el peroxipivalato de terc.-butilo, el peroxi-2-etil-hexanoato de terc.-butilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de di-terc.-butilo, el peróxido de terc.-butilo y cumilo, el 1,3-di(2-terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, el 2,5-dimetil-2,5-bis(terc.-butilperoxi)hexano(3), el peróxido de di-terc.-amilol, el 1,3,5-tris(2-terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, la 1-fenil-1-terc.-butilperoxi-ftalida, el alfa,alfa'-bis(terc.-butilperoxi)-diisopropil-benceno, el 2,5-dimetil-2,5-di-terc.-butilperoxi-hexano, el 1,1-di(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (TMCH). Puede ser conveniente también la utilización del 4,4-di(terc.-butilperoxi)-valerato de n-butilo, del 3,3-di(terc.-butilperoxi)-butirato de etilo y/o del 3,3,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxa-ciclononano.

Por lo demás, la composición puede contener todavía como componente d) por lo menos un agente estabilizador y/o otro material aditivo y/o unas mezclas de éstos. Como el agente estabilizador y/o como otros materiales aditivos se pueden emplear eventualmente unos agentes desactivadores de metales, unos agentes auxiliares de la elaboración, unos pigmentos inorgánicos u orgánicos, un material de carga, un material de soporte y unos agentes mediadores de adhesión. Éstos son, por ejemplo, dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), talco, arcilla, cuarzo, caolín, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, bentonita, montmorillonita, una mica (mica de muscovita), un carbonato de calcio (greda, dolomita), agentes colorantes y pinturas, pigmentos, talco, negro de carbono, SiO<sub>2</sub>, ácidos silícicos de precipitación, ácidos silícicos pirógenos, óxidos de aluminio, tales como los alfa- y/o gamma-óxidos de aluminio, hidróxidos de óxido de aluminio, boehmita, barita, sulfato de bario, cal, silicatos, aluminatos, silicatos de aluminio y/o ZnO o unas mezclas de éstos. De manera preferida, los materiales de soporte o materiales aditivos, tales como pigmentos o materiales de carga, se presentan en forma pulverulenta, de partículas, porosa, hinchable o eventualmente de una espuma.

Unos preferidos agentes desactivadores de metales son por ejemplo la N,N'-bis(3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)-propionil)hidrazina así como el fosfito de tris-(2-terc.-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc.-butil)fenil-5-metil)fenilo.

Además la composición puede contener como otros componentes por lo menos un agente estabilizador térmico, por ejemplo el tetrakis[3-(3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-fenil)propionato] de pentaeritritilo, el 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)propionato de octadecilo así como la 4,4'-bis-(1,1-dimetil-bencil)-difenilamina.

Los materiales de carga son por lo general inorgánicos o minerales y pueden actuar, de manera ventajosa, reforzando, extendiendo así como ignifugando. Ellos llevan por lo menos sobre sus superficies unos grupos, que pueden reaccionar con los grupos alcoxi del organosilano o de las mezclas de organosilanos insaturados. Por lo general, de esta manera el átomo de silicio puede ser fijado químicamente con el grupo funcional unido a él, sobre la superficie. Tales grupos presentes sobre la superficie del material de carga son en particular grupos hidroxilo.

Unos materiales de carga preferidos son de manera correspondiente unos hidróxidos metálicos con una proporción estequiométrica o, en sus diferentes etapas de deshidratación, con una proporción inferior a la estequiométrica de grupos hidroxilo, hasta llegar a unos óxidos que tienen comparativamente pocos grupos hidroxilo restantes, pero detectables mediante una espectroscopia DRIFT-IR (= por transformada de Fourier de Infrarrojos con reflectancia difusa).

Ejemplos de materiales de carga apropiados son trihidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de óxido de aluminio (AlOOH.aq), dihidróxido de magnesio (MDH), brucita, huntita, hidromagnesita, mica y montmorillonita. Además, como material de carga se pueden emplear un carbonato de calcio, talco así como fibras de vidrio. Por lo demás se pueden emplear los denominados agentes "formadores de chamuscado" (en inglés char formers), tales como un polifosfato de amonio, estannatos, boratos, talco, o aquellos que se emplean en combinación con otros materiales de carga.

Como otro componente e) la composición puede comprender un polímero de base termoplástico, un polímero de base injertado con un silano, un polímero de base copolimerizado con un silano y/o un monómero y/o un prepolímero de estos polímeros de base, o también unos co-pre-polímeros de bloques y silanos o co-prepolímeros de bloques y/o unas mezclas de éstos. De manera preferida, el polímero de base termoplástico es una poliolefina no polar, tal como un polietileno, un polipropileno o un poli(cloruro de vinilo) o una poliolefina injertada con un silano y/o una poliolefina copolimerizada con un silano y/o un copolímero de una o varias olefinas y de uno o varios comonómeros que contienen grupos polares.

El polímero de base termoplástico puede funcionar también parcial o totalmente como un material de soporte, por ejemplo en la tanda patrón que comprende como material de soporte un polímero de base termoplástico, o un polímero y el compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, y un compuesto de silano con funciones orgánicas o, de acuerdo con una alternativa, un polímero de base termoplástico, o un polímero y un compuesto de silano con funciones orgánicas, en particular de la Fórmula III y el ácido mirístico.

Ejemplos de polímeros de base termoplásticos copolimerizados con silanos son también unos copolímeros de etileno y silanos, por ejemplo un copolímero de etileno y vinil-trimetoxi-silano, un copolímero de etileno y vinil-trietoxi-silano, un copolímero de etileno y dimetoxi-etoxi-silano, un copolímero de etileno y gamma-trimetoxi-silano, un copolímero de etileno y gamma-(met)acriloxipropil-trietoxi-silano, un copolímero de etileno y gamma-acriloxipropil-trietoxi-silano, un copolímero de etileno y gamma-(met)acriloxipropil-trimetoxisilano, un copolímero de etileno y gamma-acriloxipropil-trimetoxisilano y/o un copolímero de etileno y triacetoxi-silano.

Como polímeros de base termoplásticos no polares se pueden utilizar unos polímeros termoplásticos, tales como en particular un tipo de PE (polietileno) puro, por ejemplo un PE-LD (de baja densidad), un PE-LLD (lineai de baja densidad), un PE-HD (de alta densidad) o un m-PE (catalizado por un metaloceno). Unos polímeros de base que llevan grupos polares proporcionan p.ej. un comportamiento mejorado en incendios, es decir una inflamabilidad y

una densidad más pequeñas de los gases de humos, y aumentan la capacidad de recogida de humedad. Unos grupos polares son p.ej. unos grupos hidroxilo, nitrilo, carbonilo, carboxilo, acilo, aciloxi y carboalcoxi o unos grupos amino así como unos átomos de halógeno, en particular átomos de cloro. No polares son los dobles enlaces olefínicos o enlaces triples de C-C. Unos apropiados polímeros son, junto a un poli(cloruro de vinilo), unos copolímeros de una o varias olefinas y de uno o varios comonómeros, que contienen grupos polares, p.ej. acetato de vinilo, propionato de vinilo, ácido(met)acrílico, éster metílico de ácido (met)acrílico, éster etílico de ácido (met)acrílico, éster butílico de ácido (met)acrílico y acilonitrilo. En los copolímeros, los grupos polares se encuentran, por ejemplo, en unas proporciones de 0,1 a 50 % en moles, de manera preferida de 5 a 30 % en moles, referidas a los eslabones de poliolefinas. Unos polímeros de base especialmente apropiados son unos copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA). Por ejemplo, un apropiado copolímero usual en el comercio contiene 19 % en moles de eslabones de acetato de vinilo y 81 % en moles de eslabones de etileno.

Unos polímeros de base especialmente apropiados son los de polietileno y polipropileno, así como unos polímeros correspondientemente modificados con silanos. Así, mediante el empleo de la tanda patrón conforme al invento (estuche patrón o estuche de polímeros), son obtenibles de una manera ventajosa, en particular, un PE, un PP, un copolímero de poliolefina, un EVA, un EPDM o un EPM injertado con un silano, copolimerizado con un silano y/o reticulado con un silano, en particular injertado con un silano. Los polímeros injertados con silanos pueden presentarse rellenos con materiales de carga o no rellenos, y eventualmente después de una conformación, a continuación pueden ser reticulados por la humedad. De una manera correspondiente se comportan los polímeros rellenos con materiales de carga o no rellenos copolimerizados con silanos, que eventualmente después de una conformación a continuación pueden ser reticulados por la humedad.

La composición es apropiada como una adición en un proceso Monosil o Sioplas y/o un procedimiento de copolimerización. De manera especialmente apropiada, el catalizador de hidrólisis de silanos y/o de condensación con silanoles es eficaz tan solo cuando adicionalmente se añade humedad. Por lo tanto, la reticulación definitiva del polímero no relleno o relleno con un material de carga tiene lugar en general según un modo conocido en un baño de agua, en un baño de vapor, o sino mediante la humedad del aire a las temperaturas del medio ambiente (el denominado en inglés "ambient curing" = curado ambiental).

Los componentes de la composición, tales como en particular el compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, se presentan convenientemente en estado líquido, de manera preferida en estado ceroso, sólido o fijado sobre un material de soporte, y/o el compuesto de silano con funciones orgánicas puede presentarse en estado líquido, altamente viscoso, ceroso, sólido o fijado sobre un material de soporte. En particular, el compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, es en lo esencial ceroso o sólido, es decir se presenta esencialmente en una forma sólida, que puede tener unas zonas amorfas o cristalinas. Mediante esta medida técnica, el compuesto precursor se puede conservar con facilidad en una forma exenta de agua (anhidra) y se puede dosificar con facilidad. Se pueden reprimir una hidrólisis y/o una condensación indeseadas antes de la utilización, en particular en un proceso Monosil o Sioplas o un procedimiento de co-condensación.

Con el fin de poder regular mejor la dosificabilidad y eventualmente la sensibilidad a la hidrólisis, el compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio de las Fórmulas generales I y/o II, el compuesto de silano con funciones orgánicas y eventualmente el agente formador de radicales pueden ser aplicados sobre un material de soporte, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 426 073.

Siempre y cuando que el propio compuesto precursor que contiene silicio, I y/o II, sea sólido, se puede emplear por sí mismo como material de soporte, en particular para un silano con funciones orgánicas, por ejemplo para servir como soporte de un silano de la Fórmula general III, por ejemplo de vinil-trietoxi-silano, vinil-trimetoxi-silano, vinil-tris-(metoxietoxi)-silano (VTMOEO), (co)oligómeros vinílicos u otros silanos líquidos de la Fórmula III.

Como material de soporte es apropiado de manera preferida un polímero poroso, seleccionado entre la serie de un polipropileno, poliolefinas, un copolímero de etileno con alquenos pobres en carbono, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un polietileno de alta densidad, un polietileno de baja densidad o un polietileno lineal de baja densidad. Pudiendo tener el polímero poroso un volumen de poros de 30 a 90 % y pudiendo en particular ser granulado o empleado en forma de gránulos comprimidos (pellets).

Alternativamente, el material de soporte puede ser también un material de carga o un material aditivo, en particular un material de carga con un tamaño a la escala de los nanómetros. Unos preferidos materiales de soporte, materiales de carga o materiales aditivos son hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, ácidos silícicos pirógenos, ácidos silícicos precipitados, wollastonita, unas variantes calcinadas, modificadas de manera química y/o física, por ejemplo un caolín, un caolín modificado, en particular molido, unos materiales que se exfolian, tales como silicatos estratificados, de manera preferida unos caolines especiales, un silicato de calcio, una cera, tal como por ejemplo una cera poliolefinica sobre la base de un LDPE (acrónimo de "Low density Polyethylen" = polietileno de baja densidad), o un negro de carbono.

5 El material de soporte puede encapsular al compuesto precursor que contiene silicio y/o al compuesto de silano del grupo a) y/o al agente formador de radicales, o mantenerlo fijado de modo físico o químico. En este contexto es favorable que el material de soporte cargado o no cargado sea hinchable, por ejemplo en un disolvente. Usualmente, la proporción de los componentes de silano del grupo a) está situada en el intervalo de 0,01 % en peso a 99,9 % en peso, en particular entre 0,1 % en peso y 70 % en peso, de manera preferida entre 0,1 % en peso y 50 % en peso, de manera especialmente preferida entre 0,1 % en peso y 30 % en peso, referida al peso total de la composición que comprende el material de soporte, de manera especialmente preferida como una tanda patrón. El material de soporte se presenta, por lo tanto, por regla general en una proporción de 99,99 a 0,01 % en peso, referida al peso total de la composición (hasta 100 % en peso).

10 Con el fin de facilitar la adición dosificada de la composición, y con el fin de protegerla mejor contra una hidrólisis prematura es especialmente preferido que el compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, el compuesto de silano con funciones orgánicas o una mezcla de ambos compuestos, se presente en estado ceroso, sólido o fijado a un material de soporte.

15 En particular se han de mencionar como materiales de soporte preferidos: ATH (trihidróxido de aluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) o un ácido silícico pirógeno, que se prepara a gran escala técnica mediante una hidrólisis continua de tetracloruro de silicio en una llama de gas hilarante. En este caso, el tetracloruro de silicio es evaporado y reacciona a continuación dentro de la llama con el agua que procede de la reacción con el gas hilarante, de una manera espontánea y cuantitativa. El ácido silícico pirógeno es una modificación amorfa del dióxido de silicio en forma de un polvo de color azulado, descohesionado. El tamaño de partículas está situado usualmente  
20 en el intervalo de unos pocos nanómetros, por lo tanto la superficie específica es grande y es por regla general de 50 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . La recogida de los vinil-alcoxi-silanos y/o del compuesto precursor que contiene silicio o de mezclas de éstos se basa en tal caso en lo esencial en una adsorción. Los ácidos silícicos de precipitación se preparan usualmente a partir de unas soluciones de vidrio soluble de sodio por neutralización con ácidos inorgánicos en condiciones controladas. Después de una separación con respecto de la fase líquida, de una separación por lavado  
25 y de una desecación, el producto en bruto es molido finamente, p.ej. en unos molinos de chorros de vapor. También un ácido silícico de precipitación es un dióxido de silicio ampliamente amorfo, que por regla general posee una superficie específica de 50 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . Un ácido silícico de precipitación tiene, al contrario que el ácido silícico pirógeno, una determinada porosidad, por ejemplo de alrededor de 10 % en volumen. La recogida de los vinil-alcoxi-silanos y/o del compuesto precursor que contiene silicio o de unas mezclas de éstos puede por consiguiente efectuarse tanto por adsorción junto a la superficie como también por absorción dentro de los poros. Un silicato de calcio se prepara a escala técnica por lo general mediante una fusión conjunta de cuarzo o tierra de infusorios (kieselgur) con un carbonato o respectivamente óxido de calcio o mediante una precipitación de soluciones acuosas de metasilicato de sodio con unos compuestos de calcio solubles en agua. El producto cuidadosamente secado es por regla general poroso y puede recoger agua o aceites en una cantidad ponderal hasta cinco veces mayor.

35 Las poliolefinas porosas, tales como un polietileno (PE) o un polipropileno (PP) así como unos copolímeros, tales como unos copolímeros de etileno con alquenos pobres en carbono, por ejemplo propeno, buteno, hexeno, octeno, o un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), se preparan mediante técnicas y procedimientos de polimerización especiales. Los tamaños de partículas están situados por regla general entre 3 y < 1 mm, y la porosidad puede ser superior a 50 % en volumen, de tal manera que los productos son capaces de absorber  
40 apropiadamente grandes cantidades de organosilanos insaturados o de mezclas de éstos, por ejemplo de la Fórmula general III, y/o del compuesto precursor que contiene silicio o de mezclas de éste, sin perder sus propiedades de libre fluidez.

45 Como ceras son apropiadas en particular unas ceras poliolefínicas constituidas sobre la base de un "low density Polyethylen" (con el acrónimo LDPE) = polietileno de baja densidad, de manera preferida ramificado, con cadenas laterales largas. El punto de fusión y el de solidificación están situados por regla general entre 90 y 120 °C. Las ceras se pueden mezclar, por regla general en una masa fundida de baja viscosidad, bien con los organosilanos insaturados, tales como un vinil-alcoxi-silano, y/o con el compuesto precursor que contiene silicio o con unas mezclas de éstos. La mezcla solidificada es por lo general suficientemente dura, de manera tal que puede ser granulada.

50 Un negro de carbono en sus diferentes formas comerciales es apropiado p.ej. para la producción de revestimientos de cables de color negro.

55 Para la preparación de las composiciones soportadas (en inglés dry-liquids = líquidos secos) por ejemplo a base de silano-carboxilatos olefinicos tales como un vinil-silano-carboxilato del ácido mirístico o del ácido láurico, y un material de soporte, o de un tetracarboxi-silano y un vinil-alcoxi-silano con un material de soporte, están a disposición entre otros los siguientes métodos:

A los métodos más conocidos pertenece la desecación por atomización. Seguidamente se explican con más detalle unos métodos alternativos. Unos soportes minerales o polímeros porosos se calientan previamente por regla general p.ej. en un armario térmico a 60 °C, y se añaden a un recipiente cilíndrico, que había sido barrido y llenado con

5 nitrógeno seco. Por lo general, se añaden a continuación un vinil-alcoxi-silano y/o un vinil-carboxi-silano, y el recipiente se coloca en un dispositivo rodante, mediante el cual es movido en rotación durante aproximadamente 30 minutos. Después de este período de tiempo, se ha formado usualmente a partir del material de soporte y del alcoxi-silano y/o carboxi-silano líquido, altamente viscoso o ceroso, un granulado capaz de corrimiento, superficialmente  
 10 seco, que convenientemente es almacenado bajo nitrógeno en unos recipientes impermeables a la luz. Alternativamente se puede añadir el material de soporte calentado a un mezclador barrido y llenado con nitrógeno seco, p.ej. a un mezclador de reja de arado del tipo LÖDIGE o a un mezclador de hélice propulsora del tipo HENSCHHEL. El dispositivo mezclador puede seguidamente ser puesto en funcionamiento y el alcoxi-silano y/o carboxi-silano olefínico, en particular de la Fórmula I, o unas mezclas de éstos, después de haberse alcanzado la  
 15 potencia mezcladora máxima, se pueden introducir por atomización a través de una tobera. Después de haberse terminado la adición, por lo general se homogeneiza todavía durante aproximadamente 30 minutos y, después de esto el producto, p.ej. mediando un sistema de transporte neumático propulsado con nitrógeno seco, se trasiega dentro de unos recipientes impermeables a la luz llenados con nitrógeno.

15 Una cera/cera polietilénica en una forma granulada con un punto de fusión de 90 a 120 °C o más alto puede ser fundida e introducida en porciones dentro de un recipiente calentable provisto de un agitador, un refrigerante de reflujo y un dispositivo de adición de líquidos y puede ser mantenida en un estado líquido fundido. Durante todo el proceso de preparación se conduce de una manera apropiada nitrógeno seco a través del equipo. Por medio del dispositivo de adición de líquidos, se pueden añadir a la masa fundida gradualmente por ejemplo un vinil-carboxi-silano líquido o sus mezclas líquidas. y se pueden mezclar con la cera mediante intensa agitación. Por regla general,  
 20 después de esto, la masa fundida se trasiega dentro de unos moldes para su solidificación, y el producto solidificado se granula. De una manera alternativa, la masa fundida debe de ser dejada gotear sobre una cinta de molde refrigerada, sobre la cual ella se solidifica en forma de pastillas favorables para el uso.

Unas apropiadas sustancias aditivas para el empleo en los estuches patrón conformes al invento se han descrito precedentemente.

25 Como un material de soporte entran en cuestión en particular los precedentemente mencionados, tales como los PE, PP así como otros de los más arriba mencionados. Lo correspondiente es válido para el agente formador de radicales y el agente estabilizador. Los componentes A y B se presentan en el estuche patrón por separado uno de otro, cuando ellos se tienen que emplear en dos etapas de procedimiento. En el caso de una utilización simultánea, los dos componentes A y B pueden presentarse uno junto a otro en una mezcla física, por ejemplo como un polvo,  
 30 un granulado, gránulos comprimidos o también formulados en común en una única formulación, por ejemplo como gránulos comprimidos o tabletas. Una tanda patrón conforme al invento comprende un vinil-trialcoxi-silano, por ejemplo un vinil-trimetoxi-silano, un peróxido así como un agente auxiliar de la elaboración, así como un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, eventualmente con un material de soporte.

35 Un estuche patrón preferido contiene por ejemplo 2 % en peso de un ácido mirístico sobre un material de soporte polimérico, tal como un PE-HD, presentándose el PE-HD hasta llegar a 100 % en peso en un 98 % en peso del estuche patrón (componente A). Otros estuches patrones comprenden como ácido orgánico el ácido mirístico eventualmente en mezcla con un material de soporte, por ejemplo un PE-HD.

40 Como componente B puede presentarse de manera preferida un alcoxi-silano insaturado, en particular de la Fórmula III, o unos siloxanos oligómeros preparados a partir de éste, de manera preferida el vinil-trimetoxi-silano o vinil-trietoxi-silano juntamente con un agente formador de radicales y un agente estabilizador, eventualmente junto con otros aditivos. De manera preferida se presenta sobre un material de soporte, por ejemplo como un granulado.

Un objeto del invento es también un procedimiento para la producción de combinaciones poliméricas tales como granulados, productos acabados, cuerpos moldeados, en particular de polímeros no rellenos o rellenos con materiales de carga, en el que

- 45 1) una mezcla de un polímero de base termoplástico, en particular con un componente del grupo a) por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio y/o un compuesto de silano con funciones orgánicas y con un componente del grupo b) el ácido mirístico o un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, así como con un agente formador de radicales, se hace reaccionar en un equipo de formulación de combinaciones, en particular en presencia de la humedad, o
- 50 2) un polímero de base termoplástico se hace reaccionar en una primera etapa con a) un compuesto de silano con funciones orgánicas así como con un agente formador de radicales, en particular para la preparación de un polímero injertado con un silano, y en una etapa subsiguiente, en particular realizada a continuación, mediando una adición de por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio y/o de un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, se lleva a una forma y se reticula bajo  
 55 la acción de la humedad, o

3) un polímero de base termoplástico se hace reaccionar en una primera etapa con a) por lo menos un compuesto olefínico precursor del ácido mirístico que contiene silicio, en particular de las Fórmulas generales I y/o II con  $z = 1, 2$  ó  $3$ , así como con un agente formador de radicales, y en una etapa subsiguiente, mediando una adición de por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, de un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico y/o de un ácido mirístico, se lleva a una forma y se reticula bajo la acción de la humedad, o

4) un monómero y/o un prepolímero del polímero de base termoplástico se hacen reaccionar con a) un compuesto de silano con funciones orgánicas así como con un agente formador de radicales, en particular para la preparación de un polímero de base copolimerizado con un silano, y en una etapa subsiguiente, en particular directamente o solamente subsiguiente, mediando adición de por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, de un ácido mirístico y/o de un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, se lleva a una forma y a continuación se reticula bajo la acción de la humedad.

De acuerdo con un procedimiento alternativo conforme al invento, para la producción de combinaciones poliméricas, tales como granulados, productos acabados, cuerpos moldeados, en particular de polímeros no rellenos o rellenos con materiales de carga,

1) una mezcla de un polímero de base termoplástico se hace reaccionar con el componente B del estuche patrón y con el componente A del estuche patrón precedentemente descrito en un equipo de formulación de combinaciones, eventualmente en un momento dado se lleva a una forma y se reticula por la humedad, o

2) un polímero de base termoplástico se hace reaccionar en una primera etapa con el componente B del estuche patrón precedentemente descrito y en una subsiguiente etapa, mediando adición del componente A de un estuche patrón precedentemente descrito, se lleva a una forma y se reticula bajo la acción de humedad, o

3) un monómero y/o un prepolímero de los polímeros de base termoplásticos se hacen reaccionar con el componente B del estuche patrón, tal como se ha descrito al comienzo, y en una subsiguiente etapa, mediando adición del componente A del estuche patrón, se lleva a una forma y a continuación se reticula bajo la acción de la humedad, en particular un polímero de base termoplástico se mezcla con el componente B del estuche patrón y se lleva a reaccionar, a continuación se granula y eventualmente se trasiega o respectivamente envasa, por ejemplo como un PEG (acrónimo de PE Granulat = granulado de PE) en una bolsa revestida con aluminio. En una subsiguiente etapa, el componente A se añade al granulado (PEG), se mezcla, eventualmente se lleva a una forma, y durante este proceso o a continuación se reticula en presencia de la humedad; o

4) un polímero de base termoplástico se hace reaccionar con un estuche patrón precedentemente descrito en un proceso Monosil, en particular una de las composiciones preferidas antes mencionadas, o

5) un polímero de base termoplástico se hace reaccionar con un estuche patrón precedentemente descrito en un proceso Sioplas, o

6) un monómero y/o un prepolímero de los polímeros de base termoplásticos se hacen reaccionar con un estuche patrón precedentemente descrito en un procedimiento de copolimerización.

Es objeto del invento también la reacción de un estuche de polímeros en un proceso Monosil o Sioplas o en un procedimiento de copolimerización.

Correspondientemente a una forma de realización del invento, el estuche patrón o el estuche de polímeros se utiliza en el caso de la preparación de polímeros injertados con silanos, copolimerizados con silanos y/o reticulados, en particular reticulados con siloxanos, rellenos con un material de carga o no rellenos.

Es objeto del invento por consiguiente también la utilización del estuche patrón o del estuche de polímeros, en particular en un proceso Monosil o Sioplas o un procedimiento de copolimerización, para la preparación de unas combinaciones poliméricas rellenas con materiales de carga y/o no rellenas, que pueden presentarse en estado reticulado o no reticulado, y/o de unos polímeros reticulados rellenos con un material de carga y/o no rellenos que se basan en unos polímeros de base termoplásticos. Una reticulación en el sentido del invento significa en particular la formación de una unión de Si-O-substrato o de Si-O-material de carga, de Si-O-material de soporte o de un puenteo con Si-O-Si, es decir la condensación de un grupo Si-OH con otro grupo capaz de condensación de un substrato.

Es preferida la utilización para la preparación de polímeros injertados con silanos, copolimerizados con silanos y/o reticulados, en particular reticulados con siloxanos, rellenos con materiales de carga o no rellenos. Los polímeros antes mencionados pueden comprender también unos copolímeros de bloques. De manera preferida, los materiales de carga son reticulados asimismo con los compuestos que contienen silicio, en particular a través de un enlace de

- Si-O-material de carga/material de soporte. Como materiales de carga entran en consideración en particular los materiales de carga o materiales de soporte antes mencionados. En algunos de los procedimientos antes mencionados se emplean de manera preferente los ácidos grasos insaturados. Por lo tanto, parcialmente no se emplea ninguno de los ácidos orgánicos usuales, tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico o ácido esteárico.
- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, párrafo 1), se lleva a cabo de manera preferente con por lo menos un alcoxi-silano una vez insaturado correspondiente a la Fórmula III o con un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, en particular de las Fórmulas I y/o III, o con una mezcla de los compuestos mencionados.
- Como compuestos precursores que contienen silicio de las Fórmulas generales I y/o II. en las que  $R^1$  significa un grupo carbonil- $R^3$ , seleccionado entre el grupo del ácido mirístico, se emplean en particular aquellos en los cuales  $z$  es igual a 0 o 1. En unas composiciones puede ser preferido emplear un alcoxi-silano insaturado una vez en común con un compuesto de las Fórmulas I y/o II, con  $z$  igual a 0, 1, 2 ó 3.
- Como ácido orgánico se emplea el ácido mirístico en el caso de los polímeros de base termoplásticos, o de los polímeros de base injertados con silanos y/o copolimerizados con silanos, en particular no en el caso de un poli(cloruro de vinilo). Por sí sólo o en unas composiciones puede ser preferido emplear, en particular en un procedimiento de una sola etapa, un alcoxi-silano insaturado una vez o múltiples veces con  $a$  igual a 0 y sin problemas un alquil-silano.
- Por lo general las combinaciones poliméricas no rellenas o rellenas con materiales de carga, reticuladas por la humedad, conformes al invento, se producen por mezcla de los componentes eductos respectivos, de modo correspondiente a las explicaciones anteriores del procedimiento, en una masa fundida, convenientemente mediando exclusión de la humedad. Para esto, por regla general son apropiados los usuales aparatos homogeneizadores calentables, p.ej. amasadoras o, ventajosamente en el caso de un funcionamiento continuo, una amasadora conjunta de Buss o una extrusora de doble husillo. Alternativamente a esto, se puede utilizar también una extrusora de un solo árbol. Los componentes, en tal contexto, en cada caso por sí solos o en mezclas parciales, en la relación cuantitativa previamente establecida, se pueden aportar constantemente a la extrusora calentada a una temperatura situada por encima del punto de fusión del polímero de base termoplástico. De manera conveniente, la temperatura subirá en dirección al extremo de los husillos, con el fin de ajustar una viscosidad más baja y hacer posible con ello una mezcladura íntima a fondo. Los materiales extrudidos son aportados a continuación, convenientemente todavía en estado líquido, a un dispositivo destinado a la conformación de granulados o de cuerpos moldeados, tales como tubos. La reticulación definitiva del polímero no relleno o relleno con un material de carga tiene lugar en general de acuerdo con un modo conocido, en un baño de agua, en un baño de vapor, o sino mediante la humedad del aire a las temperaturas del medio ambiente (el denominado en inglés "ambient curing" = curado ambiental).
- En el procedimiento conforme al invento se puede añadir por lo menos un agente estabilizador y/o por lo menos un material aditivo adicional, de modo correspondientes a las formas de realización anteriores, antes de y/o durante el procedimiento y/o durante una etapa del procedimiento.
- Son objeto del invento también un polímero, por ejemplo un polímero reticulado, relleno con un material de carga o no relleno reticulado; una combinación polimérica, tal como una combinación para cables o un cable ignífugo, por ejemplo rellena con  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$  o materiales que se exfolian, tales como silicatos estratificados, un material sintético relleno con un material de carga, un material sintético no relleno, un cuerpo moldeado y/o un artículo obtenible de acuerdo con el procedimiento conforme al invento según una de las reivindicaciones 5 hasta 7. Unos correspondientes cuerpos moldeados y/o artículos son cables, tubos, tales como conducciones para agua potable, o unos artículos, que se pueden emplear en el sector alimentario o en el sector de los artículos para la higiene, en el sector de la técnica médica, por ejemplo como un instrumento médico o parte de un instrumento médico, un catéter venoso periférico, un trocar, un dispositivo de Stent, un recuperador de coágulos (en inglés Clot-Retriever), una prótesis vascular, como una pieza constructiva adosada a un catéter, con el fin de mencionar solamente algunos.
- Otro objeto del invento se refiere a un estuche de polímeros que comprende la composición precedentemente descrita, en particular los componentes de los grupos a), b), c) y/o d) así como, en particular por separado de éstos, como otros componentes el componente e) un polímero de base termoplástico, por ejemplo un polímero de base injertado con un silano, un polímero de base copolimerizado con un silano, o un monómero o prepolímero del polímero de base y/o unas mezclas de éstos. Los componentes de los grupos a), b), c) y/o d) pueden presentarse en cada caso por separado o soportados como una mezcla sobre materiales de carga o materiales de soporte minerales, por ejemplo sobre los materiales de soporte antes mencionados, o también sobre un carbono, tal como un carbón activo o un negro de carbono (en inglés Carbonblack), dentro del estuche de polímeros.
- Un estuche de polímeros alternativo que comprende el estuche patrón precedentemente descrito así como en calidad de otros componentes un polímero de base termoplástico, por ejemplo un polímero de base injertado con un

silano, un polímero de base copolimerizado con un silano, o un monómero o prepolímero del polímero de base, y/o mezclas de éstos.

Un ejemplo de un estuche de polímeros es: 63,5 % en peso de un PE-HD, 1,5 % en peso de ácido mirístico, 5 % en peso de Irganox 1010 (3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenil)propionato de metilo) y 30 % en peso de un pigmento cromático Printex alfa.

En el caso de los procedimientos de una sola etapa, tales como el proceso Monosil, el polímero y la composición que inicia la reticulación, el estuche patrón o, en una alternativa, solamente el estuche de polímeros, se añaden a la extrusora y la masa resultante se elabora en una sola etapa para dar el producto final. De una manera apropiada, se emplea una composición, que comprende un compuesto de silano con funciones orgánicas, en particular de la Fórmula III, un agente formador de radicales, así como un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio o el ácido mirístico y eventualmente un agente estabilizador.

Para la preparación de materiales sintéticos rellenos con materiales de carga, el material de carga inorgánico se aporta directamente en la mayor parte de los casos al equipo de tratamiento y se elabora junto con el polímero para dar el producto final. Opcionalmente, el material de carga se puede introducir en el equipo también en un momento posterior, p.ej. en el caso de una extrusora de dos husillos o de una amasadora conjunta. El polímero de injerto producido mediante empleo del estuche patrón conforme al invento, hace posible un manifiesto mejoramiento de la compatibilidad de un polímero no polar y de un material de carga polar, tal como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio.

Junto a esto existe la posibilidad de preparar por separado un polímero de injerto, en particular un material del proceso Sioplas, eventualmente granularlo, envasarlo, en particular de un modo protegido con respecto de la humedad, almacenarlo y suministrar a éste luego como material de base a un elaborador ulterior, por ejemplo a un productor de cables o a un fabricante de tubos, que a su vez produce mediante incorporación de materiales de carga, unos productos finales de materiales sintéticos rellenos con materiales de carga.

Los siguientes Ejemplos explican con más detalle el estuche patrón conforme al invento, el estuche de polímeros conforme al invento y los procedimientos conformes al invento, sin limitar el invento a estos Ejemplos.

#### **A) Preparación de un alquil- o alquenil-tricarboxi-silano o tetracarboxi-silano**

##### **Ejemplos generales:**

a) Para la preparación de un alquenil-tricarboxi-silano, 1 mol de un alquenil-triclorosilano o respectivamente en general de un alquenil-trihalógeno-silano, se hace reaccionar directamente con 3 moles o con un exceso del ácido monocarboxílico orgánico o se hace reaccionar en el seno de un disolvente inerte, en particular a una temperatura elevada.

b) Para la preparación de un alquil-tricarboxi-silano, de manera correspondiente 1 mol de un alquil-tricloro-silano se hace reaccionar directamente con 3 moles o con un exceso de un ácido monocarboxílico orgánico, o se hace reaccionar en el seno de un disolvente inerte. De manera preferida, la reacción tiene lugar a una temperatura elevada, por ejemplo hasta la temperatura de ebullición del disolvente o en torno a la temperatura de fusión del ácido graso orgánico o respectivamente del ácido orgánico.

c) Para la preparación de tetracarboxi-silanos, 1 mol de un tetrahalógeno-silano, en particular el tetracloro-silano o tetrabromo-silano se hace reaccionar con 4 moles o con un exceso de por lo menos un ácido monocarboxílico, por ejemplo de un ácido graso o de una mezcla de ácidos grasos. La reacción puede efectuarse directamente por fusión o en el seno de un disolvente inerte, de manera preferida a una temperatura elevada.

##### **Ejemplo 1** Preparación del vinil-triesteril-silano (de comparación)

Reacción de 1 mol de vinil-tricloro-silano con 3 moles de ácido esteárico en tolueno como disolvente: 50 g de ácido esteárico (50,1 g) se dispusieron previamente con 150,0 g de tolueno en un matraz. Después de un ligero calentamiento, el material sólido se disolvió. Después del enfriamiento se formó una masa turbia, muy viscosa, que al efectuar un renovado calentamiento se convierte de nuevo en un líquido transparente. El baño de aceite se ajustó a 95 °C al comienzo del ensayo, después de un período de tiempo de mezcladura de aproximadamente 20 min se presentó un líquido transparente. A continuación, se añadieron gota a gota 9,01 g de vinil-tricloro-silano rápidamente con una pipeta. Aproximadamente 10 min más tarde, se presentó un líquido transparente y la temperatura del aceite se ajustó a 150 °C. Después de aproximadamente otras 3 h después del comienzo del ensayo, se enfrió bajo una atmósfera de un gas inerte. El tratamiento se efectuó mediante una eliminación por destilación del tolueno. Se obtuvo un material sólido de color blanco, que en el estado fundido tenía un aspecto oleoso y de color amarillento.

Para la purificación ulterior, el material sólido puede ser tratado de nuevo en un evaporador rotatorio, por ejemplo durante un período de tiempo más largo (3 - 5 h) a una temperatura del baño de aceite de aproximadamente 90 °C y en un vacío < 1 mbar. El material sólido fue caracterizado, por medio de una RMN (resonancia magnética nuclear) (con  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ), como vinil-tricloro-silano.

#### 5 **Ejemplo 2** Preparación del ácido vinil-tridecanoico (de comparación)

Reacción de 1 mol de vinil-tricloro-silano con 3 moles de ácido cáprico en tolueno como disolvente: 60,0 g de ácido cáprico (ácido decanoico) se dispusieron previamente con 143,6 g de tolueno en un matraz. Al comienzo del ensayo el baño de aceite se ajustó a 80 °C y a una temperatura del sumidero de aproximadamente 55 °C, el vinil-tricloro-silano se añadió gota a gota con lentitud (durante aproximadamente 0,5 h para 19,1 g). Después de alrededor de 45 min la temperatura del aceite fue aumentada a 150 °C. Aproximadamente después de un período de tiempo de reacción de otras 2 h, el baño de aceite se detuvo, prosiguiéndose la agitación, la refrigeración con agua y el cubrimiento con nitrógeno hasta obtener el enfriamiento completo. El líquido transparente fue transvasado a un matraz de una sola boca y por medio de un evaporador rotatorio se eliminó el tolueno. Como temperatura del baño de aceite se ajustó aproximadamente la de 80 °C. El vacío se ajustó escalonadamente a < 1 mbar. El producto era un líquido transparente. El líquido fue caracterizado por medio de una RMN (con  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) como vinil-tricapril-silano.

#### **Ejemplo 3** Preparación del hexadecil-tricapril-silano (de comparación)

Reacción de 1 mol de Dynasytan<sup>®</sup> 9016 (hexadecil-tricloro-silano) con 3 moles de ácido cáprico en tolueno como disolvente: 73,1 g de ácido cáprico (ácido decanoico) se dispusieron previamente con 156,2 g de tolueno en un matraz. Al comienzo del ensayo el baño de aceite se ajustó a 95 °C y se añadieron gota a gota durante aproximadamente 25 minutos 50,8 g de Dynasytan<sup>®</sup> 9016. Después de alrededor de 30 min, la temperatura del aceite fue aumentada a 150 °C. Después de poner a reflujo durante aproximadamente 1,5 h se terminó el ensayo. Del líquido transparente se eliminó el tolueno mediante un evaporador rotatorio. Como temperatura del baño de aceite se ajustó la de aproximadamente 80 °C. El vacío se ajustó escalonadamente a < 1 mbar. El producto era un líquido oleoso de color amarillo con un olor ligeramente penetrante. El líquido fue caracterizado por medio de una RMN (con  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) esencialmente como hexadecil-tricapril-silano.

#### **Ejemplo 4** Preparación del vinil-tripalmitil-silano (de comparación)

Reacción de 1 mol de vinil-tricloro-silano con 3 moles de ácido palmítico en tolueno como disolvente: 102,5 g de ácido palmítico se dispusieron previamente con 157,0 g de tolueno en un matraz. Al comienzo del ensayo, el baño de aceite se ajustó a 92 °C y los 22,0 g de vinil-tricloro-silano se añadieron gota a gota a lo largo de aproximadamente 15 minutos. Después de aproximadamente 70 min, la temperatura del aceite se aumentó a 150 °C. Se calentó a reflujo durante aproximadamente 4 h y a continuación se eliminó el tolueno por destilación. Como temperatura del baño de aceite se ajustó aproximadamente la de 80 °C y el vacío se ajustó escalonadamente a 2 mbar. Después del enfriamiento del producto resultó un material sólido de color blanco, fusible renovadamente. El material sólido pudo ser caracterizado por medio de una RMN (con  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) como vinil-tripalmitil-silano.

#### **Ejemplo 5** Preparación del cloropropil-tripalmitil-silano (de comparación)

Reacción de 1 mol de CPTCS (cloropropil-tricloro-silano) con 3 moles de ácido palmítico en tolueno como disolvente: 40,01 g de ácido palmítico se dispusieron previamente en un matraz de tres bocas y el baño de aceite se calentó. Después de que se hubo disuelto la totalidad del ácido palmítico, se añadieron gota a gota en el transcurso de aproximadamente 10 min 11,03 g del CPTCS (con una pureza de 99,89 % (según GC/WLD = cromatografía de gases y detección por conductividad térmica)). Finalmente, la temperatura fue aumentada a 130 °C. Después de aproximadamente 3,5 h ya no se observó ninguna actividad de gas en un frasco de lavado de gases conectado y se terminó la síntesis. El tolueno se eliminó en un evaporador rotatorio. En un momento posterior, el material sólido se fundió de nuevo y se agitó a una temperatura del baño de aceite de aproximadamente 90 °C y en un vacío de < 1 mbar. Después de aproximadamente 4,5 h ya no se comprobaron burbujas de gas de ningún tipo. El material sólido fue caracterizado por medio de una RMN (con  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) como cloropropil-tripalmitil-silano.

#### **Ejemplo 6** Preparación de propil-trimiristil-silano

Reacción de 1 mol de PTCS (propil-tricloro silano, en una pureza de 98,8 %) con 3 moles de ácido mirístico en tolueno como disolvente: La reacción se efectuó de una manera análoga a los Ejemplos antes mencionados. El producto de reacción pudo ser caracterizado como propil-trimiristil-silano.

**Ejemplo 7** Preparación de vinil-trimiristil-silano

Reacción de Dynasytan<sup>®</sup> VTC con ácido mirístico: 40,5 g de ácido mirístico y 130 g de tolueno se disponen previamente en un matraz de reacción, se mezclan y se calientan a aproximadamente 60 °C. Mediante un embudo de goteo se añaden gota a gota en el transcurso de 15 min 9,5 g de Dynasytan<sup>®</sup> VTC. Al efectuar la adición, la temperatura en el matraz se aumenta en aproximadamente 10 °C. Después de la adición se sigue agitando durante 15 minutos y después de esto la temperatura del baño de aceite se aumenta a 150 °C. Durante la agitación posterior se puede observar un desprendimiento de gas (HCl gaseoso). Se sigue agitando durante tanto tiempo hasta que ya no se pueda observar ningún desprendimiento de gas (en el grifo de salida de gas) y se agita posteriormente durante 3 h. Después de haber enfriado la tanda, se separan por destilación el Dynasytan<sup>®</sup> VTC que no había reaccionado y el tolueno a aproximadamente 80 °C y bajo presión reducida (0,5 mbar). El producto que queda en el matraz de reacción es almacenado durante una noche en el matraz con cubrimiento con N<sub>2</sub> y luego se envasa sin ningún tratamiento ulterior. El producto se vuelve posteriormente sólido. Se obtienen aproximadamente 44,27 g de un producto bruto.

**Ejemplo 8** Preparación de propil-trimiristil-silano

Reacción de Dynasytan<sup>®</sup> PTCS con ácido mirístico: 40,5 g de ácido mirístico y 150 g de tolueno se disponen previamente en el matraz de reacción, se mezclan y se calientan a aproximadamente 60 °C. Mediante un embudo de goteo se añade gota a gota en el transcurso de 15 minutos el Dynasytan<sup>®</sup> PTCS. Al efectuar la adición, la temperatura en el matraz se aumenta en aproximadamente 10 °C. Después de la adición, la temperatura del baño de aceite se aumenta a 150 °C y se sigue agitando durante 3 h. Durante la agitación posterior se puede observar un desprendimiento de gas, HCl gaseoso. Se sigue agitando durante tanto tiempo hasta que ya no se pueda observar ningún desprendimiento de gas en el grifo de salida de gas. Después de un enfriamiento de la tanda, el Dynasytan<sup>®</sup> PTCS que no había reaccionado y el tolueno se separan por destilación a aproximadamente 80 °C y bajo presión reducida (0,5 mbar). El producto es conservado bajo un gas inerte y se solidifica. Se obtienen aproximadamente 44,0 g de un producto bruto.

## B) Ejemplos de reticulación:

Dynasytan<sup>®</sup> SILFIN 24 (vinil-trimetoxi (VTMO), peróxido y un agente auxiliar de la elaboración)

**Ejemplo 9** Injerto de un PE-HD Dynasytan<sup>®</sup> SILFIN 24 con una tanda patrón

El injerto de 95 % en peso de un PE-HD Dynasytan<sup>®</sup> SILFIN 24 con 5 % en peso de una tanda patrón y la reticulación se llevaron a cabo a 80 °C en un baño de agua. En la tanda patrón estaba contenido 2 % en peso de un catalizador.

Tabla 1: Recopilación de sustancias empleadas y contenidos de gel

Catalizador	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h a 80 °C en el baño de aceite	Gel [%] 22 h a 80 °C en el baño de agua
Ácido behénico (de comparación)	17	36	53
Triptófano (de comparación)	9	18	34
L-fenilalanina (de comparación)	16	26	39
L-leucina (de comparación)	1	30	46
Valor en vacío (de comparación)	13	16	34
Ácido caprílico (de comparación)	25	37	49
Ácido oleico (de comparación)	22	42	52
Ácido cáprico (de comparación)	23	36	44
Ácido esteárico (de comparación)	24	44	56
Ácido palmítico (de comparación)	25	39	53
Ácido mirístico	23	37	49
Ácido láurico (de comparación)	31	37	48

Todos los ácidos grasos y aminoácidos ensayados aceleran una reacción de reticulación en el polímero modificado con silanos.

**Ejemplo 10** Injerto de un PE-HD Dynasytan<sup>®</sup> SILFIN 24 con una tanda patrón

Igual que en el Ejemplo 9, solamente que con un contenido de 0,2 % en peso de un catalizador en la tanda patrón.

Tabla 2: Recopilación de sustancias empleadas y contenidos de gel

Catalizador	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h a 80 °C en el baño de aceite	Gel [%] 22 h a 80 °C en el baño de agua
Valor en vacío (de comparación)	1,0	11	25,37
Ácido esteárico (de comparación)	34	54,08	62,35
Ácido palmítico (de comparación)	29	48,60	62,43

**Ejemplo 11** Injerto de un PE-HD Dynasylan® SILFIN 24 con una tanda patrón

Igual que en el Ejemplo 9, solamente que con un contenido de 0,5 % en peso de un catalizador en la tanda patrón.

5 Tabla 3: Recopilación de sustancias empleadas y contenidos de gel

Catalizador	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h a 80 °C en el baño de aceite	Gel [%] 22 h a 80 °C en el baño de agua
Valor en vacío (de comparación)	1	11	25
Ácido cáprico (de comparación)	39	60	60
Ácido caprílico (de comparación)	39	60	61
Ácido mirístico	38	59	64
Ácido behénico (de comparación)	37	58	64
Ácido esteárico (de comparación)	37	61	66
Ácido oleico (de comparación)	49	62	65
Ácido palmítico (de comparación)	48	63	66
Tegokat 216 (DOTL) (de comparación)	67	70	69

**Ejemplo 12** Injerto de un PE-HD Dynasylan® SILFIN 24 con una tanda patrón

Igual que en el Ejemplo 9, solamente que con un contenido de 1,0 % en peso de un catalizador en la tanda patrón.

Tabla 4: Recopilación de sustancias empleadas y contenidos de gel

Catalizador	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h a 80 °C en el baño de aceite	Gel [%] 22 h a 80 °C en el baño de agua
Valor en vacío (de comparación)	12,51	16,43	33,60
Ácido behénico (de comparación)	16,64	35,71	52,97
Ácido esteárico (de comparación)	24,17	43,86	55,72
Ácido oleico (de comparación)	22,38	41,78	52,37
Ácido palmítico (de comparación)	24,78	38,82	53,19
Ácido mirístico	23,08	37,40	48,97
Ácido cáprico (de comparación)	22,91	35,79	44,18
Tegokat 216 (DOTL) (de comparación)	44,12	61,37	65,79
Ácido caprílico (de comparación)	24,87	37,40	49,26

10

**Ejemplo 13** Injertar un PE-HD Dynasylan® SILFIN 24 con una tanda patrón

Un PE-HD injertado con un silano se hace reaccionar con el ácido mirístico en diferentes dosificaciones

Tabla 5: Recopilación de sustancias empleadas y contenidos de gel, 1,2 phr de Dynasylan® SILFIN 24

Catalizador	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h a 80 °C en el baño de aceite	Gel [%] 22 h a 80 °C en el baño de agua
Valor en vacío (de comparación)	0	0	26
0,2 % en peso de ácido mirístico	29	60	70
0,075 % en peso de DOTL (de comparación)	40	70	73
0,5 % en peso de ácido mirístico	33	68	75
1,0 % en peso de ácido mirístico	47	72	76

Phr = tanto por ciento de resina

15 **Ejemplo 14** Injerto de un PE-HD Dynasylan® SILFIN 24 con una tanda patrón

Un PE-HD injertado con un silano se hace reaccionar con el ácido mirístico en diferentes dosificaciones

Tabla 6: Recopilación de sustancias empleadas y contenidos de gel, 1,4 phr de Dynasylan® SILFIN 24

Catalizador	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h a 80 °C en el baño de aceite	Gel [%] 22 h a 80 °C en el baño de agua
Valor en vacío (de comparación)	-0,37	0,73	29,72
0,2 % en peso de ácido mirístico	21,46	58,79	70,39
0,075 % en peso de DOTL (de comparación)	38,97	70,97	75,19
0,5 % en peso de ácido mirístico	21,46	58,79	70,39
1,0 % en peso de ácido mirístico	37,69	70,16	76,02

**Ejemplo 15** Injerto de un PE-HD Dynasylan® SILFIN 24 con una tanda patrón

Un PE-HD injertado con un silano se hace reaccionar con el ácido mirístico en diferentes dosificaciones

5 Tabla 7: Recopilación de sustancias empleadas y contenidos de gel, 1,6 phr de Dynasylan® SILFIN 24

Catalizador	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h a 80 °C en el baño de aceite	Gel [%] 22 h a 80 °C en el baño de agua
Valor en vacío (de comparación)	0	2	35
0,2 % en peso de ácido mirístico	27	65	73
0,075 % en peso de DOTL (de comparación)	44	73	78
0,5 % en peso de ácido mirístico	36	71	76
1,0 % en peso de ácido mirístico	56	77	78

10 Los ensayos precedentes demuestran que con el ácido mirístico se consiguen unos contenidos de gel comparables a como los conseguidos con el DOTL. En el caso de la utilización del ácido mirístico se observa en los productos reticulados incluso en el caso de altas concentraciones de ácido mirístico desde ninguna eflorescencia hasta unas pocas eflorescencias.

15 Para los Ejemplos 12 hasta 15 precedentes se midieron como catalizador: 0,2, 0,5 y 1,0 % en peso de contenido del catalizador (ácido mirístico), 0,075 % en peso de DOTL (tanda patrón clásica) frente a un valor en vacío. Para esto se preparó un PE-HD injertado con 1,2; 1,4 y 1,6 phr Dynasylan® SILFIN 24. El PE injertado con un silano se mezcló en cada caso con 5 % en peso de la tanda patrón con el catalizador y se elaboró en una amasadora. La elaboración se efectuó en una amasadora de laboratorio HAAKE, a continuación se prensaron unas planchas a 200 °C y se reticularon en un baño de agua a 80 °C.

Parámetros de elaboración:

Amasadora, embudo de llenado, herramienta de banda, retirada de banda, zona de introducción llenada.

Número de revoluciones: 30 rpm

20 Perfil de temperaturas: 140 °C/3 min; durante 2 min a 210 °C; 210 °C/5 min

Período de tiempo de reticulación: 0 h, 4 h y 22 h

**Ejemplo 16** Etapa A – Injerto de un PE-HD MG9641 S de Borealis con mezclas de Dynasylan® SILFIN 24.

25 El injerto se efectuó en la extrusora de doble husillo (ZE 25) de Berstorff. En los ensayos se produjeron unos cordones. Al PE se le añadió por tambor en cada caso durante 1 h la formulación del agente reticulante, habiéndose secado previamente durante aproximadamente 1 h a 70 °C. Los cordones injertados fueron granulados después de la extrusión. Los granulados fueron envasados directamente después de la granulación en unas bolsas revestidas con una capa de aluminio y éstas se cerraron por soldadura. Antes del cierre por soldadura los granulados fueron cubiertos por nitrógeno.

30 Parámetros de elaboración de la reacción de injerto sobre el ZE 25

Perfil de temperaturas: -/150/160/200/200/210/210/210 °C,

Número de revoluciones: aproximadamente 100 rpm, adición: 1,5 phr de Dynasylan® SILFIN 24

Etapa B - Elaboración para el estudio de reticulación

35 El polietileno injertado con un silano se amasó en una amasadora de laboratorio (de la entidad Thermo HAAKE, 70 cm<sup>3</sup>) con el respectivo catalizador (perfil de temperaturas: 140 °C/3 min; 2 min a 210 °C; 210 °C/5 min, número de revoluciones de la amasadora: 30 rpm). A continuación la mezcla fue prensada a 200 °C para formar unas planchas. La reticulación se efectuó en un baño de agua reticulando a 80 °C (durante 4 h). Se determinaron los contenidos de las planchas reticuladas (8 h, p-xileno, extracción con Soxhlett).

40 1) Escrutinio con diferentes ácidos grasos como catalizador en el caso de una concentración de 0,5 % en peso en comparación con el catalizador de estaño.

Tabla 8: Contenidos de gel en el estudio con diferentes ácidos grasos como catalizadores en comparación con un catalizador de estaño

Catalizador	Gel [%] 4 h a 80 °C en un baño de agua	Observaciones
Sin catalizador (de comparación)	11	
Ácido caprílico (de comparación)	60	Olor fuerte, penetrante
Ácido mirístico	59	
Ácido esteárico (de comparación)	61	Eflorescencias a modo de ceras o respectivamente exudaciones junto a una superficie de muestra
Ácido palmítico (de comparación)	63	Eflorescencias a modo de ceras o respectivamente exudaciones junto a una superficie de muestra
Di-laurato de di-octil-estaño (de comparación)	70	

2) Escrutinio con ácidos grasos, compuestos precursores de los ácidos grasos y aminoácidos

- 5 Se emplearon en cada caso 95 % en peso de un PE injertado con un silano con 5 % en peso de una tanda patrón de catalizador, teniendo la tanda patrón de catalizador en un 98 % en peso un PE-HD y en un 2 % en peso un catalizador (ácido orgánico). Los resultados pueden tomarse de la Tabla 9.

Tabla 9: Contenidos de gel en el estudio con diferentes catalizadores

Catalizador	Gel [%] 22 h a 80 °C en el baño de agua	Tipo de catalizador
Sin catalizador (de comparación)	34	-
Estearato de magnesio (de comparación)	37	Compuesto precursor de ácido graso. exento de silicio que contiene un ácido orgánico
L-leucina (de comparación)	46	Aminoácido
Hexadecil-tri-(ácido palmítico)-silano (de comparación)	49	Compuesto precursor de ácido graso que contiene silicio
Ácido behénico (de comparación)	53	Ácido graso
Tegokat 216 (DOTL) (de comparación)	66	Catalizador de estaño

10 **Ejemplo 17**

a) Injerto de un PE-HD MG9641 S de Borealis con el Dynasylan® SILFIN 24

- 15 El injerto se efectuó en la extrusora ZE 25 de Berstorff. Al PE se le añadió por tambor en cada caso durante 1 h la formulación del agente reticulante, habiéndose secado previamente a 70 °C durante aproximadamente 1 h. Los cordones injertados fueron granulados después de la extrusión. Los granulados fueron envasados directamente después de la granulación en unos envases de envoltura de polietileno - aluminio - polietileno y éstos se cerraron por soldadura. Antes del cierre por soldadura los granulados fueron cubiertos con nitrógeno.

Parámetros de elaboración de la reacción de injerto sobre el ZE 25

Perfil de temperaturas: -/150/160/200/200/210/210/210 °C,

Número de revoluciones: aproximadamente 100 rpm,

- 20 Adición: 1,5 phr de Dynasylan® SILFIN 24 (CS/V039/08)

b) Amasaduras

Para la producción de la tanda patrón, en una amasadora de laboratorio HAAKE se amasan 49,0 g de un PE con 1,0 g de un catalizador, un compuesto precursor que contiene un ácido orgánico o silicio.

Parámetros de elaboración:

- 25 Amasador, embudo de introducción, herramienta de banda, retirada de banda, zona de introducción llenada.

Número de revoluciones: 30 rpm,

Perfil de temperaturas: 200°C/5 min

c) Preparación de una mezcla de 95 % en peso del PE-HD Silfin 24 con 5 % en peso de una tanda patrón.

Una mezcla de 95 % en peso de un PE-HD Silfin 24 se prepara con 5 % en peso de la tanda patrón que contiene el catalizador. La elaboración se efectúa en una amasadora de laboratorio de HAAKE. Se amasan una mezcla de 95 % en peso de un PE-HD Silfin 24 con 5 % en peso de una tanda patrón, a continuación se prensa a 200 °C para formar planchas y al final se reticula a 80 °C en un baño de agua.

Parámetros de elaboración

Amasadora, embudo de llenado, herramienta de banda, retirada de banda, zona de introducción llenada.

Número de revoluciones: 30 rpm,

Perfil de temperaturas: 140 °C/3 min; durante 2 min a 210 °C; 210 °C/5 min

Período de tiempo de reticulación: 0 h, 4 h y 22 h

**Ejemplo 18** Reticulación de un PE-HD injertado con un silano

En una amasadora con medición de HAAKE un polietileno se modificó químicamente con diferentes vinil-silanos mediante la adición de un peróxido (injertado, número de revoluciones: 30 1/min, perfil de temp.: 3 min a 140°C, en 2 min desde 140°C hasta 200°C, 10 min a 200 °C). Después de haberse terminado la reacción de injerto, se añadió a la amasadora trihidróxido de aluminio (ATH) como agente donante de agua. Se ensayó si se podía detectar una reticulación posterior por medio de un fuerte aumento del momento de torsión. Se utilizaron las siguientes mezclas:

Tabla 10: Tandas de ensayo

	Dynasylan® VTMO	Vinil-tri-(ácido palmítico)-silano (de comparación)	Vinil-tri-(ácido cáprico)-silano (de comparación)
BCUP (peróxido de terc.-butil-cumilo)	~ 0,1 g	~ 0,14 g	~ 0,1
Compuesto que contiene un silano	~ 0,55 g	~ 1,1 g	~ 1,3
PE-HD	50 g		
ATH	2 g		

Ambos ensayos con vinil-tricarboxi-silanos mostraron después de la adición del ATH un fuerte aumento de los momentos de torsión. El aumento era considerablemente más fuerte que en el caso del vinil-trimetoxi-silano. A partir de ello se saca la conclusión de una reacción de reticulación más fuerte.

**Ejemplo 19** Reticulación de un PE-HD - comparación del vinil-(ácido palmítico)-silano con el Dynasylan® SILFIN 06

Para esta investigación, al polvo de un PE-HD se le añadieron las formulaciones de reticulación individuales y se elaboraron en una amasadora (número de revoluciones: 35 1/min, perfil de T: 2 min a 150°C, en 3 min desde 150 hasta 210 °C, 5 min a 210 °C). En la Tabla 11 se enumeran las recetas:

Tabla 11: Receta

	Vinil-tri-(ácido palmítico)-silano (de comparación)
DCUP (peróxido de dicumilo)	0,025 g
Compuesto que contiene un silano	1,5 g
PE-HD	50 g

La muestra amasada fue prensada para formar una plancha y a continuación fue reticulada a 80 °C en un baño de agua. Se midió el contenido de gel de las muestras reticuladas después de diferentes periodos de tiempo de almacenamiento.

Tabla 12: Contenido de gel de las muestras reticuladas -

Duración de la reticulación en un baño de agua, a 80 °C	Contenido de gel de vinil-tri-(ácido palmítico)-silano [%] (de comparación)
0,5 h	32
1 h	32
2 h	31
4 h	33
24 h	31

**Ejemplo 20** Estuche patrón (tanda patrón)

5 Los carboxi-silanos preparados se emplearon como catalizadores en el proceso Sioplas. Para esto, se amasó 95 % en peso de un polietileno injertado con Dynasylan<sup>®</sup> SILFIN 24 con 5 % en peso de un concentrado de catalizador conforme al invento (Kat-MB). En primer lugar se había preparado en la amasadora una tanda patrón con 1 g del respectivo catalizador y 49 g de un PE-HD (perfil de temperaturas: 5 min a 200°C). De ésta se amasaron luego 2,5 g conjuntamente con 47,5 g del Dynasylan<sup>®</sup> SILFIN 24 PE-HD extrudido (perfil de temperaturas: 3 min a 140°C, desde 140°C hasta 210 °C en 2 min, 5 min a 210°C) y a continuación se prensaron a 200 °C para formar unas planchas y finalmente se reticuló a 80 °C. El Kat-MB contenía en cada caso 2 % en peso del respectivo catalizador, en particular de los vinil-tricarboxi-silanos o los ácidos grasos. Se compararon los resultados con una tanda sin catalizador. Las planchas fueron reticuladas en un baño de agua a 80 °C. En la Tabla 13 se representan los resultados de este estudio de reticulación.

Tabla 13: Recopilación del estudio con un catalizador en el proceso Sioplas

Catalizador/ número del ensayo	Contenido de gel [%] sin reticular	Contenido de gel [%] 4 h a 80 °C en un baño de agua	Contenido de gel [%] 22 h a 80 °C en un baño de agua
Valor en vacío - ningún catalizador (de comparación)	13	16	34
Vinil-tri-(ácido palmítico)-silano (de comparación)	17	33	46
Hexadecil-tri-(ácido palmítico)-silano (de comparación)	18	40	49
Vinil-tri-(ácido cáprico)-silano (de comparación)	23	36	46
Hexadecil-tri-(ácido cáprico)-silano (de comparación)	23	39	45
Ácido cáprico (de comparación)	23	36	44
Ácido palmítico (de comparación)	25	39	53

REIVINDICACIONES

1. Un estuche patrón que contiene un componente A, en el que de un 0,1 a un 20 % en peso en el componente A significa por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, o por lo menos un ácido mirístico o un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, y están contenidos un material de soporte, un agente estabilizador, un material aditivo o unas mezclas de éstos, constituyendo un 100 % en peso las mencionadas sustancias ingredientes del componente A.

2. Estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque de un 0,1 a un 20 % en peso en el componente A significa por lo menos un ácido mirístico o un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, y están contenidos un material de soporte, un agente estabilizador, un material aditivo o unas mezclas de éstos, constituyendo un 100 % en peso las mencionadas sustancias ingredientes del componente A.

3. Estuche patrón de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 2, estando caracterizado éste porque contiene un componente B, siendo de un 60 a un 99,9 % en peso en el componente B un compuesto de silano con funciones orgánicas de la Fórmula III



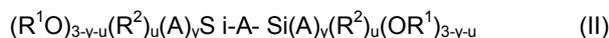
15 - siendo, independientemente unos de otros, **b** igual a 0, 1, 2 ó 3 y **a** igual a 0, 1, 2 ó 3 con la condición de que en la Fórmula III **b+a** ha de ser menor o igual que ( $\leq$ ) 3,  
 - los **B**, independientemente unos de otros, representan un grupo monovalente en la Fórmula III ( $R^7$ )<sub>2</sub>C=C(R<sup>7</sup>)-E<sub>q</sub>, en la que los **R<sup>7</sup>** son iguales o diferentes y un **R<sup>7</sup>** es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o un grupo fenilo, el grupo **E** representa un grupo de la serie de -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-,  
 20 -O(O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- o -C(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, **q** es igual a 0 ó 1, o isoprenilo, hexenilo, ciclohexenilo, terpenilo, escualenilo, escualenilo, politerpenilo, betulaprenoxi, cis/trans-poliisoprenilo, o corresponde a un grupo R<sup>6</sup>-D<sub>p</sub>-[C(R<sup>6</sup>)=C(R<sup>6</sup>)-C(R<sup>6</sup>)=C(R<sup>6</sup>)]<sub>t</sub>-D<sub>p</sub>-, en el que los **R<sup>6</sup>** son iguales o diferentes y un **R<sup>6</sup>** significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de C o un grupo arilo o un grupo aralquilo, de manera preferida un grupo metilo o un grupo fenilo, los grupos **D** son iguales o diferentes y un **D** representa un grupo de la serie de -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -O(O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- o -C(O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, y **p** es igual a 0 ó 1 y **t** es igual a 1 ó 2.  
 - los **R<sup>5</sup>**, independientemente unos de otros, son metilo, etilo, n-propilo y/o iso-propilo, y  
 - los **R<sup>4</sup>**, independientemente unos de otros, son un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir, así como  
 30 contiene eventualmente en un 0,05 a un 10 % en peso un agente formador de radicales y eventualmente en un 0,05 a un 10 % en peso por lo menos un agente estabilizador y en un 0,05 a un 99,99 % en peso por lo menos un material de soporte, un agente estabilizador, un material aditivo o unas mezclas de éstos, proporcionando los datos cuantitativos en conjunto 100 % en peso en el componente B.

4. Procedimiento para la preparación de combinaciones poliméricas, en el que

1) en un equipo de formulación de combinaciones una mezcla de un polímero de base termoplástico se hace reaccionar con a) por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, y/o un compuesto de silano con funciones orgánicas y con b) el ácido mirístico o un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, así como con un agente formador de radicales, o

2) un polímero de base termoplástico se hace reaccionar en una primera etapa con a) un compuesto de silano con funciones orgánicas así como con un agente formador de radicales, y en una subsiguiente etapa, mediando la adición de por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, de un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, y/o del ácido mirístico se lleva a una forma y se reticula bajo la acción de la humedad; o

3) un polímero de base termoplástico se hace reaccionar en una primera etapa con a) por lo menos un compuesto olefínico precursor del ácido mirístico que contiene silicio, en particular de las Fórmulas generales I y/o II



- siendo, independientemente unos de otros, **z** igual a 1, 2 ó 3, **x** igual a 0, 1, 2 ó 3, **y** igual a 0, 1, 2 ó 3 y **u** igual a 0, 1, 2 ó 3, con la condición de que en la Fórmula I **z+x** ha de ser igual o menor que ( $\leq$ ) 3 y en la Fórmula II **y+u** independientemente ha de ser menor o igual que ( $\leq$ ) 2,

- los **A**, independientemente unos de otros, en las Fórmulas I y/o II representan un grupo de olefina monovalente y un **A** como radical bivalente en la Fórmula II representa un grupo de olefina bivalente,
- los **R<sup>1</sup>**, independientemente unos de otros, corresponden a un grupo carbonil-**R<sup>3</sup>**, correspondiendo **R<sup>3</sup>** a un radical hidrocarbilo derivado del ácido mirístico, y

- 5 - los **R<sup>2</sup>**, independientemente unos de otros, son un grupo hidrocarbilo,

así como con un agente formador de radicales, y en una subsiguiente etapa, mediando la adición de por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, de un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico y/o del ácido mirístico, se lleva a una forma y se reticula bajo la acción de la humedad, o

- 10 4) un monómero y/o un prepolímero de los polímeros de base termoplásticos se hacen reaccionar a) con un compuesto de silano con funciones orgánicas así como con un agente formador de radicales, y en una subsiguiente etapa se reticulan mediando adición de por lo menos un compuesto precursor del ácido mirístico que contiene silicio, del ácido mirístico, y/o de un compuesto precursor exento de silicio que contiene ácido mirístico, se llevan a una forma y a continuación se reticulan bajo la acción de la humedad.

5. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros en el que

- 15 1) una mezcla de un polímero de base termoplástico se hace reaccionar con el componente B del estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 3 y con el componente A del estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1 en un equipo de formulación de combinaciones, o
- 20 2) un polímero de base termoplástico en una primera etapa se hace reaccionar con el componente B del estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 3 y en una subsiguiente etapa, mediando adición del componente A del estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1, se lleva a una forma y se reticula bajo la acción de humedad, o
- 25 3) un monómero y/o un prepolímero de los polímeros de base termoplásticos se hacen reaccionar con el componente B del estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 3, y en una subsiguiente etapa, mediando adición del componente A del estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1, se llevan a una forma y a continuación se reticulan bajo la acción de la humedad, o
- 4) un polímero de base termoplástico se hace reaccionar con un estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1 en un proceso Monosil, o
- 5) un polímero de base termoplástico se hace reaccionar con un estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1 en un proceso Sioplas, o
- 30 6) un monómero y/o un prepolímero de los polímeros de base termoplásticos se hacen reaccionar con un estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1 en un procedimiento de copolimerización.

35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque se utiliza un estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1 en el caso de la preparación de unas combinaciones poliméricas injertadas con silanos o copolimerizadas con silanos y/o rellenas con materiales de carga o no rellenas y/o de unos polímeros reticulados rellenos con un material de carga o reticulados no rellenos.

7. Polímero, composición polimérica, material sintético no relleno o relleno con un material de carga, obtenible de acuerdo con uno de los procedimientos según las reivindicaciones 4 hasta 6.

8. Cuerpo moldeado obtenible de acuerdo con uno de los procedimientos según las reivindicaciones 4 hasta 6.

40 9. Estuche de polímeros que comprende un estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1 así como, en particular por separado de éste, como otros componentes un polímero de base termoplástico, un polímero de base injertado con un silano, un polímero de base copolimerizado con un silanos, un monómero o un prepolímero del polímero de base y/o una mezcla de éstos.

45 10. Utilización del estuche patrón de acuerdo con la reivindicación 1 o del estuche de polímeros de acuerdo con la reivindicación 9 para la producción de combinaciones poliméricas rellenas con materiales de carga y/o no rellenas, y/o de polímeros reticulados, rellenos con un material de carga o no rellenos reticulados que se basan en unos polímeros de base termoplásticos.