

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 669**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 5/5425 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2014 PCT/EP2014/066264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024742**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2014 E 14744563 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 3036281**

54 Título: **Composición exenta de estaño para la reticulación de poliolefinas termoplásticas**

30 Prioridad:

21.08.2013 DE 102013216502

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

19.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 686 669 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición exenta de estaño para la reticulación de poliolefinas termoplásticas

5 La invención se refiere a una composición especial para su empleo en un proceso Monosil para la reticulación de poliolefinas termoplásticas, comprendiendo la composición un contenido de ácido caprílico ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$), un contenido en al menos un alcoxisilano organo-funcional insaturado una vez y un contenido en al menos un formador de radicales. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados reticulados con silano o bien productos a base de poliolefinas termoplásticas, empleando o bien utilizando la composición elegida en un proceso Monosil.

10 Para la preparación de compuestos poliméricos cargados y no cargados, en particular de polietileno (PE) y sus copolímeros, es conocido emplear, para la reticulación de polietilenos injertados con silano o co-polimerizados con silano como catalizadores de condensación de silanol, compuestos de organoestaño o ácidos sulfónicos aromáticos (Ambicat™, razón social Borealis).

15 Para la realización, se puede proceder según el proceso Sioplas. En este caso, se trata de un procedimiento en dos etapas. En la primera etapa tiene lugar la preparación de un compuesto polimérico, en donde, en esencia, el polímero termoplástico es injertado bajo la adición de una mezcla a base de un organoalcoxisilano insaturado una vez, tal como viniltrialcoxisilano, y un formador de radicales. Un compuesto polimérico obtenido de esta manera puede conformarse en una segunda etapa, bajo la adición de un catalizador de hidrólisis y de condensación, por norma general un compuesto de organoestaño, mediante extrusión para formar un cuerpo moldeado, por ejemplo un tubo o un cable y, a continuación, puede reticularse bajo la influencia de la humedad.

20 Asimismo, la preparación de un producto conformado a base de un polímero termoplástico puede tener lugar en un procedimiento de una etapa, el denominado proceso Monosil. En este caso, esencialmente el polímero termoplástico se hace reaccionar en una extrusora de tornillo sin fin, caldeada, bajo la adición de una mezcla a base de un organoalcoxisilano insaturado una vez, tal como viniltrialcoxisilano, un formador de radicales y un catalizador de hidrólisis y condensación, por ejemplo un compuesto de organoestaño, se conforma y el cuerpo moldeado se reticula a continuación, bajo la influencia de la humedad, por ejemplo en un baño de agua.

30 El empleo de otras adiciones o bien aditivos tales como cargas, pigmentos, antioxidantes, desactivadores de metales, estabilizadores UV, componentes colorantes, otros coadyuvantes o bien sustancias auxiliares de tratamiento, por ejemplo organoalcoxisilanos monoméricos o alcoxisiloxanos alquil- y/o vinil-funcionales oligoméricos, por ejemplo como captadores de agua o como el denominado "retardador del chamuscado" tales como viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano u octiltriethoxisilano o hexadeciltrimetoxisilano o hexadeciltriethoxilano u octil/metoxisiloxanos u octil/etoxisiloxanos o vinil/metoxisiloxanos o vinil/etoxisiloxanos u octil/vinil/metoxisiloxanos u octil/vinil/etoxisiloxanos, y muchos otros más, son posibles en el caso de los dos procedimientos antes mencionados.

35 Lo desventajoso en el caso de los compuestos de organoestaño es, sin embargo, su significativa toxicidad, mientras que los ácidos sulfónicos se hacen perceptibles por su olor penetrante, el cual se prolonga a través de todas las etapas del proceso hasta el producto final. Mediante productos secundarios condicionados por la reacción, los compuestos poliméricos reticulados con ácidos sulfónicos no son, por norma general, adecuados para ser empleados en el sector alimentario o en el sector del abastecimiento de agua potable, por ejemplo para la fabricación de tuberías de agua potable. Catalizadores de condensación de silanol con contenido en estaño habituales son dilaurato de dibutilestaño (dilauratos de dibutilestaño, DBTDL) y dilaurato de dioctilestaño (dilauratos de dioctilestaño, DOTL), que actúan como catalizador a través de su esfera de coordinación.

45 Así, es conocido para la preparación de polímeros reticulables por humedad, injertar silanos en presencia de formadores de radicales sobre cadenas poliméricas y, después de la conformación llevar a cabo la reticulación por humedad en presencia de los mencionados catalizadores de hidrólisis de silano y/o catalizadores de condensación de silanol. La reticulación por humedad de polímeros con silanos hidrolizables insaturados se emplea en todo el mundo para la fabricación de cables, tubos, espumas, etc. Procedimientos de este tipo se conocen bajo el nombre proceso Sioplas (documentos DE 19 63 571 C3, DE 21 51 270 C3, US 3.646.155) y proceso Monosil (DE 25 54 525 C3, US 4.117.195). Mientras que en el proceso Monosil el catalizador de reticulación ya ha sido añadido en la primera etapa de tratamiento, en el caso del proceso Sioplas, la adición del catalizador de reticulación tiene lugar solo en la siguiente etapa. Además, silanos vinil-funcionales pueden co-polimerizarse junto con los monómeros y/o pre-polímeros directamente para formar el polímero base o pueden acoplarse mediante el denominado injerto sobre las cadenas poliméricas.

El documento EP 207 627 A da a conocer otros sistemas de catalizador con contenido en estaño y co-polímeros modificados con los mismos, basados en la reacción de óxido de dibutilestaño con co-polímeros de etileno-ácido acrílico. El documento JP 58013613 utiliza $\text{Sn}(\text{acetilo})_2$ como catalizador y el documento JP 05162237 enseña el uso de carboxilatos de estaño, zinc o cobalto junto con grupos hidrocarburo unidos, como catalizadores de condensación de silanol tales como maleato de dioctilestaño, óxido de monobutilestaño, dimetiloxibutilestaño o diacetato de dibutilestaño. El documento JP 3656545 emplea para la reticulación jabones de zinc y aluminio tales como octilato de zinc, laurato de aluminio. El documento JP 1042509 da a conocer para la reticulación de silanos asimismo el uso de compuestos orgánicos de estaño, pero también ésteres del ácido alquiltitánico basados en compuestos de quelato de titanio. Del documento JP 09-040713 se conoce la preparación de poliolefinas modificadas con silanos mediante reacción de una poliolefina y dos compuestos de silano modificados, utilizando un ácido orgánico como catalizador de condensación de silanol.

El documento WO 2010/028876 A1 está dirigido esencialmente a la provisión exenta de metales, en particular exenta de estaño, de productos termoplásticos y da a conocer de manera muy amplia una composición de un compuesto de silano insaturado una vez y un ácido orgánico, en particular ácidos grasos saturados o insaturados, o de un compuesto precursor de un ácido orgánico que libera un ácido, así como procedimientos para la preparación de compuestos poliméricos tales como granulados y/o productos acabados, a partir de polímeros base termoplásticos y/o monómeros y/o pre-polímeros de los polímeros base termoplásticos, utilizando la composición, del ácido orgánico o del compuesto precursor que libera este ácido. Además, el documento WO 2010/028876 A1 da a conocer polímeros preparados de esta forma, materiales sintéticos cargados, por ejemplo en forma de granulado, producto acabado, cuerpos moldeados y/o artículos, tales como tubos o cables. Además, se da a conocer un kit que contiene una composición allí mencionada. Esta enseñanza está dirigida preferiblemente a procesos Sioplas tal como también se puede desprender de los ejemplos del documento WO 2010/028876 A1. Además, el ácido butírico y ácido caprílico se manifiestan inadecuados en virtud de su olor penetrante, en particular en el caso de tuberías de agua potable. Ácidos carboxílicos más cortos también los excluye el experto en la materia en virtud de su corrosividad. Conforme a la enseñanza del documento WO 2010/028876 A1 se han de utilizar convenientemente ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, así como ácido behénico; en relación con el ácido mirístico, véase también el documento EP 2 465 897 B1.

Al preparado de silano empleado en el proceso Monosil a base de un organoalcoxisilano insaturado una vez, un formador de radicales y un catalizador de hidrólisis y condensación se le establecen requisitos especiales por parte del usuario, de modo que dichos preparados de silano (en lo que sigue denominados también brevemente mezcla de silanos o mezcla o composición) son un líquido transparente homogéneo y también, en el caso de una temperatura "invernal" de latitudes moderadas, en particular en el intervalo exento de rocío en torno a 6 °C, es monofásica, es decir, no se disgrega y posee una estabilidad al almacenamiento a temperatura ambiente de 6 meses, y no se manifiestan ninguna secreción o bien precipitaciones de componentes también en el caso de un almacenamiento más frío.

Además de ello, con relación a las relaciones de sustancias de partida en el proceso Monosil, la mezcla debería presentar al menos un contenido de 3% en peso de catalizador de hidrólisis y condensación, con el fin de poder garantizar una reticulación suficiente en el producto para una calidad pretendida del producto.

Misión de la presente invención era encontrar y proporcionar una composición estable, adecuada especialmente para el proceso Monosil, que contenga al menos un organoalcoxisilano insaturado una vez, al menos un formador de radicales y al menos un catalizador de hidrólisis o bien reticulación exento de estaño, en particular de la serie de los ácidos orgánicos y que, además de ello, cumpla con los requisitos mencionados en relación con el proceso Monosil, con el fin de poder fabricar de una manera más sencilla y rentable productos exentos de estaño sobre la base de poliolefinas termoplásticas según el proceso Monosil, en particular para aplicaciones de cables.

El problema se resuelve mediante la composición de acuerdo con la invención de manera correspondiente a las características de la reivindicación 1, el procedimiento de acuerdo con la invención con las características de la reivindicación 12, así como los productos de acuerdo con la invención correspondientes a las características de la reivindicación 14 y también mediante el uso según la reivindicación 15. Formas de realización preferidas se pueden deducir de las reivindicaciones subordinadas y de la memoria descriptiva.

Así, de manera sorprendente, se encontró que precisamente el ácido caprílico ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) es soluble hasta en un 60% en peso en un alcoxisilano organo-funcional insaturado una vez, en particular, en viniltrimetoxisilano (VTMO), viniltrietoxisilano (VTEO), así como 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO) con elevadas proporciones de hasta un 60% en peso y en una solución de este tipo tampoco se manifiestan secreciones en el caso de una temperatura de almacenamiento de 6 °C. Frente a ello, el ácido mirístico, establecido como preferido en el documento EP 2 465 897 B1, presenta desgraciadamente ya en el caso de porciones de 7,8% en peso en viniltrimetoxisilano, a una temperatura de almacenamiento en el intervalo de 6 °C, considerables secreciones. Ácidos

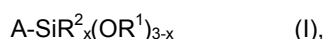
carboxílicos más largos, al igual que también el ácido láurico y ácido behénico, tienen con ello una característica de disolución al menos equiparablemente mala o bien una peor que el ácido mirístico.

En contraposición al ácido caprílico, el ácido caprílico ofrece la ventaja de que a temperatura ambiente (> 16 °C) es un líquido, el cual se puede manipular muy fácilmente en el funcionamiento cotidiano, preferiblemente durante el transporte y la dosificación. Por el contrario, el ácido caprílico, con un punto de fusión de > 31 °C, representaría complejos desafíos a la manipulación en la producción diaria. Con el fin de garantizar una dosificación líquida, el ácido caprílico debería mantenerse permanentemente líquido bajo un gran consumo energético mediante calentamiento. Esto afecta no solo al recipiente propiamente dicho, sino también a todas las tuberías y bombas que entran en contacto con el ácido caprílico. Otra posibilidad sería la adición del ácido caprílico en forma de sólido. En este caso, la estabilidad de forma del ácido caprílico debería garantizarse mediante un enfriamiento permanente por debajo de la temperatura de fusión. Este es también un proceso energético y técnicamente muy complejo y poco practicable con el fin de garantizar la capacidad de fluencia del sólido. Por ejemplo, todos los dispositivos de transporte deberían ser enfriados permanentemente y una avería de la refrigeración conduciría a pegamientos y obstrucciones en la instalación. Otro desafío lo representa la solubilidad del ácido caprílico en viniltrimetoxisilano a temperaturas bajas de aprox. 1 °C; aquí se puede comprobar una limitación de la solubilidad de ácido caprílico en viniltrimetoxisilano, véase el siguiente Ejemplo 3D. Precipitaciones parciales, tal como se presentan en el Ejemplo 3 más adelante, conducen a una disgregación dentro de la estructura del producto – habitualmente bidones o IBC (siglas inglesas de recipiente a granel intermedio). Con el fin de prevenir procesos de disgregación de este tipo o bien de garantizar la homogeneidad de la mezcla, durante el tratamiento de las mezclas de silano debería agitarse permanentemente el contenido del envase; un gasto adicional nada desconsiderable en relación con inversiones y consumo de energía que en el caso del proceso Monosil no es aceptable para la industria. En comparación con ello, una mezcla a base de 60% en peso de ácido caprílico y 40% en peso de viniltrimetoxisilano permanece siendo una solución transparente después de 3,5 horas a 1 °C, véase el Ejemplo 2A que figura más adelante.

Así, las presentes composiciones con un contenido en organotrialcóxido insaturado una vez, en particular viniltrimetoxisilano o viniltrióxido (VTEO) o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO) con un contenido en formadores de radicales de hasta un 10% en peso y un contenido en ácido caprílico de hasta un 60% en peso, continúan representando todavía un líquido transparente monofásico a 6 °C.

Sobre esta base, de manera ventajosa se pudieron proporcionar composiciones con

- (i) un contenido en ácido caprílico (H₃C(CH₂)₆COOH) de hasta un 60% en peso,
- (ii) un contenido en al menos un alcóxido organo-funcional insaturado una vez de la fórmula general I



en donde

R¹, independientemente uno de otro, representa un radical hidrocarbonado con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado,

R² representa metilo y x es igual a 0 o 1, y

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

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

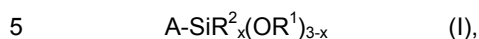
en donde todos los componentes (i) a (iv) proporcionan en total 100% en peso.

Ensayos en los que composiciones de este tipo se emplearon en el proceso Monosil para la preparación de productos exentos de estaño sobre la base de poliolefinas termoplásticas han confirmado, además de ello, de manera ventajosa que ahora también se pueden realizar cantidades de dosificación de preparados de silano exentos de estaño en el proceso Monosil que son industrialmente importantes.

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

que se caracteriza por que la composición comprende

- (i) un contenido en ácido caprílico ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) de 5 a 60% en peso,
- (ii) un contenido en al menos un alcoxisilano organo-funcional insaturado una vez de la fórmula general I



en donde

R^1 , independientemente uno de otro, representa un radical hidrocarbonado con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado,

10 R^2 representa metilo y x es igual a 0 o 1, y

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

(iii) un contenido en al menos un formador de radicales y

15 (iv) opcionalmente, un contenido en al menos otro componente,

en donde todos los componentes (i) a (iv) proporcionan en total 100% en peso.

En el caso de una composición de acuerdo con la invención, el contenido en ácido caprílico componente (i) asciende preferiblemente a 7 hasta 55% en peso, de manera particularmente preferida a 10 hasta 50% en peso, de manera muy particularmente preferida a 15 hasta 45% en peso, en particular ≥ 20 a 40% en peso, incluido todo valor numérico que se encuentre entremedias, en particular – pero no exclusivamente – se pueden mencionar 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, así como 39% en peso – por citar solo algunos.

Además, el contenido en componente (ii) en una composición de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a 15 hasta 94,95% en peso. Para ello se eligen de la serie de los alcoxisilanos de acuerdo con la fórmula I, preferiblemente viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano como componente (ii).

25 El formador de radicales como componente (iii) en una composición de acuerdo con la invención es adecuadamente un peróxido orgánico y/o un peréster orgánico y se elige ventajosamente de la serie peroxipivalato de terc.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de terc.-butilcumilo, di(terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, 1,3-di(2-terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, 1,4-di(2-terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-bis(terc.-butilperoxi)hexina(3), diperóxido de terc.-amilo, 1,3,5-tris(2-terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, 1-fenil-1-terc.-butilperoxifalato, alfa,alfa'-bis(terc.-butilperoxi)-diisopropil-benceno, 2,5-dimetil-2,5-di-terc.-butilperoxi-hexano, 1,1-di(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-di(terc.-butilperoxi)valerato de n-butilo, 3,3-di(terc.-butilperoxi)butilato de etilo, 3,3,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxa-ciclononano o una mezcla de al menos dos de los formadores de radicales antes mencionados.

35 Preferiblemente, el contenido del componente (iii) en una composición de acuerdo con la invención asciende a 0,05 hasta 10% en peso, de manera particularmente preferida a 1 hasta 9% en peso.

Además de ello, una composición de acuerdo con la invención puede contener como componente (iv) al menos un aditivo y/o mezclas de éste.

40 Así, por ejemplo – pero no exclusivamente – en una composición de acuerdo con la invención, como componente (iv) está al menos un aditivo de la serie tetrakis [3-(3,5-bis(1,1-dimetiletíl)-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritrito, 2,6 di-terc.-butil-4-metilfenol, 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, 4,4'-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina, N,N'-bis(3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propionil)hidrazina, 6,6'-di-terc.-butil-2,2'tiodi-p-cresol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)benceno, fenilfosfito de tris-(2-terc.-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxil-5'-terc.-butil)fenil-5-metilo), así como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (polimerizada).

45 La composición de acuerdo con la invención se emplea por norma general en forma líquida. En algunos casos, es también sin embargo ventajoso – para una dosificación todavía más sencilla – proporcionar una composición de acuerdo con la invención sobre un soporte sólido en una formulación sólida capaz de fluir, por ejemplo en un material de soporte orgánico o inorgánico. El soporte puede presentarse en forma porosa, en forma de partículas,

expandible o eventualmente en forma de espuma. Como materiales de soporte se adecuan, en particular, poliolefinas tales como PE, PP o mezclas de polímeros o materiales inorgánicos o minerales que pueden ser ventajosamente también reforzantes, extensibles así como ignífugos. Por consiguiente, el material de soporte puede ser también al menos una carga tal como es habitual en el caso de productos de poliolefina termoplásticos cargados, los siguientes se especifican con mayor detalle en lo que sigue: por ejemplo, dióxido de titanio (TiO_2), talco, arcilla, cuarzo, caolín, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, bentonita, montmorillonita, mica (mica moscovita), carbonato de calcio (greda, dolomita), colorantes, pigmentos, talco, negro de carbono, SiO_2 , ácido silícico de precipitación, ácido silícico pirógeno, óxidos de aluminio tales como óxido de alfa- y/o gamma-aluminio, óxido-hidróxidos de aluminio, boehmita, barita, sulfato de bario, cal, silicatos, aluminatos, silicatos de aluminio y/o ZnO o mezclas de estos.

En particular, como materiales de soporte preferidos se mencionan: ATH (trihidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3$), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) o ácido silícico pirógeno que se prepara a gran escala técnica mediante la hidrólisis continua de tetracloruro de silicio en una llama de gas detonante. El ácido silícico pirógeno es una modificación amorfa del dióxido de silicio en forma de un polvo azulado suelto. El tamaño de partículas se encuentra habitualmente en el intervalo de unos pocos nanómetros, por lo tanto, la superficie específica es grande y asciende, en general, a 50 hasta 600 m^2/g . La adsorción de una composición líquida de acuerdo con la invención se basa en este caso esencialmente en la adsorción. Ácidos silícicos de precipitación se preparan por lo general a partir de soluciones de silicato sódico mediante neutralización con ácidos inorgánicos bajo condiciones controladas. Después de la separación de la fase líquida, del lavado y del secado, el producto bruto se muele finamente, p. ej., en molinos de chorros de vapor. También el ácido silícico de precipitación es un dióxido de silicio ampliamente amorfo que posee por norma general una superficie específica de 50 a 150 m^2/g . Silicato de calcio se prepara técnicamente, por lo general, mediante la fusión conjunta de cuarzo o tierra de diatomeas con carbonato o bien óxido de calcio, o mediante precipitación de soluciones acuosas de metasilicato de sodio con compuestos de calcio hidrosolubles. El producto secado cuidadosamente es, por norma general, poroso y puede absorber agua o aceites hasta cinco veces su cantidad en peso. El negro de carbono en sus diferentes formas comerciales se adecua asimismo como material de soporte, p. ej., para la producción de revestimientos negros de cables.

Los materiales de soporte inorgánicos presentan adecuadamente una determinada porosidad, por ejemplo en torno a un 10% en vol. La adsorción de una composición de acuerdo con la invención puede tener lugar por ello, tanto mediante adsorción en la superficie como mediante adsorción en los poros.

Poliolefinas porosas tales como polietileno (PE) o polipropileno (PP), así como copolímeros tales como copolímeros de etileno con alquenos pobres en carbono, por ejemplo propeno, buteno, hexeno, octeno o etileno-acetato de vinilo (EVA) se preparan mediante técnicas y procedimientos de polimerización especiales. Los tamaños de partículas se encuentran, en general, entre 3 y < 1 mm y la porosidad puede ascender a más de 50% en vol.

Materiales de soporte sólidos pueden portar en sus superficies grupos que pueden reaccionar con los grupos alcoxi del organosilano/mezclas de organosilanos insaturadas. Como resultado, con ello el átomo de silicio puede ser fijado químicamente sobre la superficie con el grupo funcional unido al mismo. Grupos de este tipo sobre la superficie de la carga son, particularmente, grupos hidroxilo. Cargas preferidas son, de manera correspondiente, hidróxidos de metales con una porción estequiométrica o en sus diferentes etapas de deshidratación, con una proporción sub-estequiométrica en grupos hidroxilo hasta óxidos con relativamente menos grupos hidroxilo restantes, pero detectables mediante espectroscopía DRIFT-IR. Ejemplos de cargas adecuadas son trihidróxido de aluminio (ATH), óxido-hidróxido de aluminio (AlOOH.ac), dihidróxido de magnesio (MDH), brucita, huntita, hidromagnesita, mica y montmorillonita. Además, como carga pueden emplearse carbonato de calcio, talco, así como fibras de vidrio. Además, pueden emplearse los denominados "formadores de carbón" tales como polifosfato de amonio, estannatos, boratos, talco, o aquellos en combinación con otras cargas. Preferiblemente, dichos materiales de soporte o bien cargas se presentan en forma de polvo, en partículas, porosos, expandibles o eventualmente en forma de espuma.

Materiales de soporte particularmente preferidos son, por consiguiente, poliolefinas porosas tales como PE, PP o mezclas de polímeros, hidróxidos de aluminio porosos, hidróxidos de magnesio, ácido silícico pirógeno, ácido silícico precipitado, así como silicatos porosos.

De manera correspondiente a otras formas de realización preferidas, una composición en el sentido de la presente invención puede elegirse también a partir de una selección de los componente (i), (ii) y (iii) así como de al menos otro componente (iv) elegido de la serie de los aditivos tales como antioxidantes, estabilizadores tales como desactivadores de metales, estabilizadores UV, así como otros coadyuvantes o bien auxiliares de sustancias de tratamiento y/o mezclas de estos.

En una forma de realización particularmente preferida, una composición de acuerdo con la invención comprende

- (i) 7 a 50% en peso de ácido caprílico,
- (ii) 15 a 90% en peso de viniltrimetoxisilano o viniltrietoxisilano o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- (iii) 3 a 10% en peso peróxido de dicumilo, y
- (iv) opcionalmente en total 0,05 a 15% en peso de al menos una sustancia aditiva o de varias sustancias aditivas,

en donde todos los componentes (i) a (iv) proporcionan en total 100% en peso.

Una composición de acuerdo con la invención puede contener, por consiguiente, ventajosamente 0 a 15% en peso de un desactivador de metales o estabilizador de la serie tetrakis [3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritrilo, 2,6 di-terc.-butil-4-metilfenol, 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, 4,4'-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina, N,N'-bis(3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propionil)hidrazina, 6,6'-di-terc.-butil-2,2'-tiodi-p-cresol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)benceno, fenilfosfito de tris-(2-terc.-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc.-butil)fenil-5-metilo), así como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (polimerizada), en donde todos los componentes (i) a (iv) proporcionan en total 100% en peso.

Además de ello, una composición de acuerdo con la invención de este tipo puede proporcionarse también sobre un soporte (designado en lo que antecede y en lo que sigue también como material de soporte), pudiendo ascender la proporción de la composición de acuerdo con la invención, referida al soporte, ventajosamente a 10 hasta 50% en peso, y el soporte se elige de la serie de las poliolefinas termoplásticas o materiales de soporte inorgánicos tal como se indican arriba.

De manera adecuada, se puede preparar una composición de acuerdo con la invención pesando los componentes (i) a (iii), así como, opcionalmente, eventualmente, (iv), en la medida en que el componente (iv) sea soluble sin dejar residuos en el preparado a base de los componentes (i), (ii) y (iii), añadiendo a una caldera con agitación inerte adecuada y preferiblemente mezclando a temperatura ambiente. El recipiente, el agitador y los objetos de contacto pueden ser, por ejemplo – pero no exclusivamente – de vidrio cuarzoso, de acero esmaltado o de un acero o material sintético resistente a los peróxidos. Composiciones de acuerdo con la invención obtenidas de esta manera son, por norma general, líquidos monofásicos homogéneos, transparentes, fácilmente fluibles.

Una composición de acuerdo con la invención obtenible de una manera sencilla y rentable puede ser, sin embargo, también aplicada sobre un material de soporte o bien incorporada en un material de soporte absorbente poroso, por ejemplo mediante inmersión o bien impregnación. Así, después de escurrir el soporte impregnado, por ejemplo a través de un tamiz, la composición de acuerdo con la invención puede proporcionarse adicionalmente en una forma soportada sólida homogénea, capaz de fluir y fácilmente ponderable y dosificable.

Composiciones de acuerdo con la invención se adecuan ventajosamente para la aplicación en un proceso Monosil con poliolefinas termoplásticas.

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

De manera adecuada, el proceso Monosil de acuerdo con la invención se lleva a cabo al dosificar al menos una poliolefina termoplástica y una composición de acuerdo con la invención, así como opcionalmente otros aditivos, en una extrusora helicoidal caldeada, al tratar allí la mezcla fundida bajo la influencia de la temperatura, al transportar la masa fundida y extrudir a través de un útil de conformación, conducir el producto extrudido para la reticulación en un baño de agua y dejar que el producto extrudido reaccione hasta la estabilidad de forma y secar a continuación el cuerpo moldeado obtenido de esta manera.

Por poliolefinas termoplásticas en el sentido de la invención se entienden preferiblemente polietileno (PE) y polipropileno (PP), en particular los tipos PE-LL, PE-LD, PE-LLD, PE-VLD, PE-MD, PE-HD, m-PE, así como mezclas a base de al menos dos de las poliolefinas antes mencionadas.

Así, según el proceso Monosil de acuerdo con la invención se pueden fabricar de manera ventajosa, p. ej., cables de energía para el sector de la baja tensión y tensión media, cables para el sector solar, cables termoplásticos y reticulados protegidos frente a la llama, cables para aplicaciones submarinas, cables de seguridad para el sector minero, en el sector de transportes (p. ej., suburbano, metro, aeropuertos), cables marinos, cables en el sector de la obtención de petróleo y en el sector minero, cables para automóviles, cables de noticias, cables de telecomunicación como cuerpos moldeados o bien artículos exentos de estaño y con elevada calidad. También para aplicaciones

periféricas tales como, p. ej., mangueras encogibles en caliente para la instalación de cables se puede utilizar ventajosamente el procedimiento de acuerdo con la invención.

Por lo tanto, asimismo son objeto de la presente invención cuerpos moldeados o bien productos, en particular los cables ya arriba mencionados, que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 5 Además, es objeto de la presente invención el uso de una composición de acuerdo con la invención para el empleo en un proceso Monosil para la reticulación de poliolefinas termoplásticas en la fabricación de productos conformados mediante extrusión sobre la base de poliolefinas termoplásticas, en particular, los citados cables, pudiendo estar éstas no cargadas o cargadas con cargas y/o coloreadas mediante colorantes o pigmentos.

- 10 Así, como elección se ofrecen ventajosamente todos los ácidos orgánicos conocidos del estado de la técnica, precisamente el ácido caprílico como catalizador de hidrólisis y reticulación en "preparados de silano" o bien composiciones de acuerdo con la invención para el empleo en el proceso Monosil para la provisión de productos exentos de estaño sobre la base de poliolefinas termoplásticas, en particular para aplicaciones de cables.

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

Ejemplos:

- 15 Definiciones

Tle = partes

- 20 Este dato significa siempre la proporción (partes en peso) del aditivo respectivo, referido a 100 Tle de polímero – en este estudio, por ejemplo polietileno (PE). P. ej., a 100 Tle de PE se añaden 1,4 Tle de una mezcla de silanos. Convertido en porcentaje, esto significa entonces: $1,4 \text{ Tle de mezcla de silanos} / (100 \text{ Tle de PE} + 1,4 \text{ Tle de mezcla de silanos}) \times 100 = 1,38\%$ de mezcla de silanos en el compuesto polimérico total.

h = hora(s)

% en peso = porcentaje en peso

Tratamiento en tambor

- 25 En este caso, en una botella de material sintético redonda se carga un granulado de material sintético calentado – 1 h a 70 °C en el horno de aire circulante - . A continuación, se añade la mezcla de silanos requerida para el ensayo al granulado de material sintético calentado y la botella se coloca en una carretilla rodante. La botella redonda se pone entonces durante 1 h en rotación en torno a su eje longitudinal y, por consiguiente, se mezcla el contenido total de la botella de material sintético. El material sintético caliente absorbe la mezcla de silanos y el resultado después de 1 h es un granulado de material sintético capaz de fluir seco que contiene la mezcla de silanos en la relación requerida o bien planeada.

30 Varilla de tracción/ varilla de muestra/cuerpo de ensayo/probeta

- 35 En este caso se trata de un cuerpo de ensayo que es troquelado a partir de una banda extrudida (cuerpo moldeado) mediante un dispositivo de troquelado. La forma de la varilla de ensayo de tracción se elige de manera que en los extremos exteriores la anchura de la varilla es considerablemente mayor que en la parte central estrechada. Esto posibilita una carga definida en la parte central de la varilla con el fin de garantizar la reproducibilidad de las mediciones. En esta zona central estrechada se incorporan las marcas de medición para la deformación en caliente/deformación permanente. Para el cálculo del peso de carga requerido se utiliza la superficie en sección transversal (anchura x grosor) de la parte central estrechada, dado que aquí es donde se manifiesta la carga máxima. Para los ensayos se utilizaron probetas del tipo 5A de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527-2:2012-06, página 10.

40 Deformación en caliente

- 45 Una varilla de tracción es expuesta en un armario de secado, ventilado de forma natural, a una carga mecánica definida (0,2 MPa, 15 min a 200 °C) y en este caso se determina la variación de longitud de la varilla de muestra. El peso de carga necesario para una sección transversal rectangular de la varilla de tracción y una carga predeterminada de 0,2 MPa se calcula de la siguiente manera: peso de carga [g] = 20,387 x anchura de la varilla de

tracción [mm] x grosor de la varilla de tracción [mm] (la anchura y el grosor se miden en cada caso en la zona estrechada de la varilla de tracción).

- 5 El peso calculado se cuelga en la varilla de muestra correspondiente y todo ello se fija conjuntamente en el horno de aire circulante a 200 °C. La varilla de muestra se señala antes del almacenamiento con dos marcas (distancia de 20 mm). Después de un almacenamiento durante 15 minutos de la varilla de muestra cargada, se mide la distancia de las marcas. La deformación en caliente es, por consiguiente, la dilatación térmica de las varillas de tracción cargadas después de 15 minutos a 200 °C y una carga de 0,2 MPa. La deformación en caliente se calcula de la siguiente manera:

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

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

Deformación permanente

- 15 Después de determinar la variación de la distancia de las marcas de la muestra cargada después de 15 minutos a 200 °C y una carga de 0,2 MPa en el horno de secado, es decir, directamente a continuación de la determinación de la deformación en caliente, los pesos se retiran de las varillas de tracción y las varillas de tracción se continúan almacenando durante otros 5 minutos, sin carga, a 200 °C en la estufa. Al cabo de cinco minutos se retiran las varillas de tracción y se deja enfriar durante 5 minutos a la temperatura ambiente. Entonces se mide de nuevo la distancia de las marcas. La deformación permanente es el alargamiento residual de la marca de las varillas de tracción reticuladas. La deformación permanente se calcula de la siguiente manera:

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

En este caso, L_{PS} significa la distancia de las marcas en la varilla de tracción después de haber continuado almacenando la varilla de muestra durante 5 min sin carga a 200 °C y de enfriar ésta a continuación durante 5 min a TA. Valores de deformación permanente $\leq 25\%$ corresponden a una reticulación suficientemente buena.

25 Ácidos carboxílicos

Ácido caprílico = ácido octanoico $H_3C(CH_2)_6-COOH$

Ácido caprílico = ácido decanoico $H_3C(CH_2)_8-COOH$

Ácido láurico = ácido dodecanoico $H_3C(CH_2)_{10}-COOH$

Ácido mirístico = ácido tetradecanoico $H_3C(CH_2)_{12}-COOH$

- 30 Los siguientes ensayos han demostrado que para la provisión de una forma de realización particularmente adecuada de una composición de acuerdo con la invención para el proceso Monosil se prefiere una proporción de ácido caprílico de $> 20\%$ en peso en dicha mezcla de silanos, con el fin de ajustar al grado de reticulación el intervalo especificado en la zona del cable.

- 35 En virtud de la escasa solubilidad o bien de las precipitaciones que se manifiestan muy rápidamente a bajas temperaturas, no se pueden preparar mezclas de silanos estables para el proceso Monosil con ácido mirístico como componente del catalizador. Por el contrario, el ácido caprílico es sorprendentemente bien adecuado para su empleo en mezclas de silanos de este tipo, dado que proporciones en peso muy grandes, en particular también de hasta 60% en peso, de ácido caprílico es soluble sin problemas en VTMO, y composiciones de este tipo tampoco producen en el caso de bajas temperaturas precipitación o disgregación alguna.

40 Ejemplo 1

Ensayos de disolución con ácido caprílico y mirístico en viniltrimetoxisilano:

- 45 50 g de viniltrimetoxisilano (VTMO) se dispusieron en cada caso en un frasco de vidrio transparente de 100 ml. A continuación, los catalizadores en forma de los ácidos orgánicos se añadieron escalonadamente al silano y el frasco respectivo se agitó con la mano hasta que se había establecido un líquido transparente. Seguidamente, las composiciones de silano se almacenaron en el refrigerador a $+ 6 \text{ °C}$ y de vez en cuando se observaron. Los detalles y los resultados están recogidos en la Tabla 1.

	Ejemplo 1A (Ejemplo Comparativo)	Ejemplo 1B
	Ácido mirístico en 50,08 g de VTMO	Ácido caprílico en 50,05 g de VTMO
Adición 1 a temperatura ambiente: aprox. 26 °C	Cantidad añadida 3,5 g, líquido transparente, se requiere fuerte agitación	Cantidad añadida 33,59 g, líquido transparente, ligeramente soluble, ninguna mezcladura compleja
Adición 2 a temperatura ambiente: aprox. 26 °C	Cantidad añadida adicional 0,29 g, líquido transparente, se requiere fuerte agitación	Ninguna modificación
Almacenamiento durante la noche en recinto climatizado a aprox. 23 °C	Los frascos se almacenaron a lo largo de 17,1 horas en el recinto climatizado a aprox. 23 °C. Después del almacenamiento, las muestras seguían siendo invariablemente transparentes.	
Adición 3 – Recinto climatizado: aprox. 23 °C	Cantidad añadida adicional 0,5 g, líquido transparente, se requiere fuerte agitación	Ninguna modificación
Almacenamiento en refrigerador a aprox. 6 °C	Fuertes precipitaciones después de 50 minutos	Ninguna modificación, líquido monofásico transparente
Proporción porcentual de componente de catalizador en VTMO	7,8 % en peso	40,2 % en peso

Tabla 1: Perspectiva del ensayo de disolución de ácido mirístico y ácido caprílico en viniltrimetoxisilano

Resultado del Ejemplo 1

El ácido mirístico precipita después de 1 h a 6 °C a una concentración de 7,8% en peso en VTMO. La mezcla con 40,2% en peso de ácido caprílico en viniltrimetoxisilano permaneció siendo transparente a 6 °C.

5 Ejemplo 2

Ensayos de disolución de ácido caprílico en alcoxisilanos insaturados

10 En un frasco de vidrio blanco de 20 ml se introdujeron en cada caso 4 g de un alcoxisilano insaturado – viniltrimetoxisilano (VTMO), viniltrióxosilano (VTEO), 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO) - en cada caso con 6 g de ácido caprílico y se mezclaron mediante agitación. A continuación, los frascos se almacenaron a 1° C y al cabo de 3,5 h se examinaron los líquidos.

Sustancias de partida	Ejemplo 2A		Ejemplo 2B		Ejemplo 2C	
Viniltrimetoxisilano (VTMO)	4 g	40 % en peso	-	-	-	-
Viniltrióxosilano (VTEO)	-	-	4g	40 % en peso	-	-
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO)	-	-	-	-	4 g	40 % en peso
Ácido caprílico	6 g	60 % en peso	6 g	60 % en peso	4 g	60 % en peso
Después de 1,5 h a 6 °C	Solución transparente		Solución transparente		Solución transparente	
Después de 3,5 h de almacenamiento a 1 °C	Solución transparente		Solución transparente		Solución transparente	

Tabla 2: Perspectiva de los resultados de los ensayos de disolución de ácido caprílico en diferentes alcoxisilanos insaturados

Resultado del Ejemplo 2

15 Los líquidos se mezclaron inmediatamente. Las mezclas permanecieron siendo transparentes también después de 3,5 h de almacenamiento a 1 °C. Los resultados se representan en la Tabla 2.

Ejemplo 3 (Ejemplo Comparativo)

Ensayos de disolución de ácido caprílico en viniltrimetoxisilano

Se emplearon mezclas de viniltrimetoxisilano y ácido capríncico en diferentes relaciones. Las mezclas se prepararon en frascos de vidrio blanco de 20 ml. Se mezcló hasta que se estableció una solución estable. A continuación, los frascos se almacenaron a 1 °C y después de 2 h así como de 3,5 h se examinaron los líquidos.

Sustancias de partida	Ejemplo 3A		Ejemplo 3B		Ejemplo 3C		Ejemplo 3D	
Viniltrimetoxisilano (VTMO)	9 g	90 % en peso	8,5 g	85 % en peso	8 g	80 % en peso	7,5 g	75% en peso
Ácido capríncico	1 g	10 % en peso	1,5 g	15 % en peso	2 g	20 % en peso	2,5 g	25 % en peso
Después de 2 h de almacenamiento a 1 °C	Solución transparente		Solución transparente		Solución transparente		Precipitación, se disuelve de nuevo a temperatura ambiente	
Después de 3,5 h de almacenamiento a 1 °C	Solución transparente		Solución transparente		Solución transparente		Precipitación, se disuelve de nuevo a temperatura ambiente	

Tabla 3: Resultados de los ensayos de mezclado de ácido capríncico en viniltrimetoxisilano

5 Resultado del Ejemplo 3

El ácido capríncico se disolvió primero en silano. Después de 2 h y 3,5 h a 1 °C, las mezclas permanecieron siendo transparentes hasta inclusive 20% en peso de ácido capríncico. Sin embargo, se manifestaron precipitaciones a concentraciones más elevadas.

Ejemplo 4

10 Exámenes de disolución de mezclas con diferentes alcóxidos insaturados, peróxidos, aditivos y ácido capríncico

Se prepararon mezclas de silanos con diferentes aditivos en frascos de vidrio blanco de 20 ml. Las sustancias de partida se mezclaron (agitador magnético, aprox. 1 h a temperatura ambiente) hasta que se estableció una solución estable. A continuación, los frascos se almacenaron a 1 °C y después de 3,5 h se examinaron los líquidos. En la Tabla 4-1 se enumeran las tres tandas de mezclado. Los resultados de los exámenes de almacenamiento están representados en la Tabla 4-2.

15

Sustancias de partida	Ejemplo 4A		Ejemplo 4B		Ejemplo 4C	
Viniltrimetoxisilano (VTMO)	5 g	50 % en peso	-	-	-	-
Viniltrióxido de silano (VTEO)	-	-	1,5 g	15 % en peso	-	-
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MEMO)	-	-	-	-	4,5 g	45 % en peso
Peróxido de dicumilo	1 g	10 % en peso	-	-	-	-
2,5-dimetil-2,5-di(terc.-butilperoxi)-hexano	-	-	-	-	1 g	10 % en peso
Di(terc.-butilperoxiisopropil)benceno	-	-	1 g	10 % en peso	-	-
2,6 di-terc.-butil-4-metilfenol	1,5	15 % en peso	-	-	-	-
Tetrakis [3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritilo	-	-	-	-	0,25 g	2,5 % en peso
4,4-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina	-	-	-	-	0,5 g	5 % en peso
Fenilfosfito de tris-(2-terc.-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc.-butil)fenil-5-metilo)	-	-	-	-	0,25 g	2,5 % en peso
2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, polimerizado (TMQ)	-	-	1,5 g	15 %	-	-

Sustancias de partida	Ejemplo 4A		Ejemplo 4B		Ejemplo 4C	
				en peso		
Ácido caprílico	2,5	25 % en peso	6 g	60 % en peso	3,5 g	35 %

Tabla 4-1: Mezclas con diferentes alcoxisilanos insaturados, peróxidos, aditivos y ácido caprílico

Sustancias de partida	Ejemplo 4A	Ejemplo 4B	Ejemplo 4C
Antes del almacenamiento	Solución transparente	Solución parda	Solución transparente
Después de 3,5 h de almacenamiento a 1 °C	Solución transparente	Solución parda	Solución transparente

Tabla 4-2: Resultados de los exámenes de mezcladura con diferentes alcoxisilanos insaturados, peróxidos, aditivos y ácido caprílico

Resultado del Ejemplo 4

- 5 Todos los contenidos de los frascos seguían siendo transparentes también después de 3,5 h de almacenamiento a 1 °C, ello independientemente de qué combinación de materiales se eligiera. Se ha de señalar que la mezcla con el TMQ proporciona siempre una solución parda rojiza.

Ejemplo 5 (Ejemplo Comparativo)

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

- 10 Se hizo reaccionar PE-LLD con mezclas basadas en viniltrimetoxisilano, peróxido de dicumilo y un catalizador de reticulación mediante una extrusora helicoidal caldeable, se conformaron y, a continuación, se reticularon bajo la influencia de la humedad. Las dos mezclas de silanos están enumeradas en la Tabla 5-1

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

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

- 15 La extrusión tuvo lugar en una extrusora de doble husillo (ZE25, razón social Berstorff) con una relación l/d de 33 y un diámetro del husillo de d = 25 mm. Las mezclas de silanos se trataron en tambor con el polietileno (PE-LLD, LL 4004 EL, ExxonMobil Chemical) a lo largo de un espacio de tiempo de aprox. 1 h. Antes del tratamiento en tambor, el PE se calentó a aprox. 70 °C durante aprox. 1 h. La extrusión tuvo lugar a un número de revoluciones de 100 rpm, con el siguiente perfil de temperaturas:

- 20 -/150/160/200/200/210/210/210 °C. Se extruyó una banda. Las bandas se reticularon en un baño de agua a 80 °C durante 6 h. Antes de la medición de la deformación en caliente y de la deformación permanente, las probetas reticuladas se secaron durante 1 h a 100 °C.

Los resultados en relación con las extrusiones del Ejemplo 5 están enumerados en la Tabla 5-2:

	Deformación en caliente [%] 0,2 MPa, 15 min a 200°C		Deformación permanente [%] 5 min a 200°C, 5 min a TA	
	1,4 Tle	1,6 Tle	1,4 Tle	1,6 Tle phr
Muestra de DBTL (Ejemplo 5A)	48	38	5	0

	Deformación en caliente [%] 0,2 MPa, 15 min a 200°C		Deformación permanente [%] 5 min a 200°C, 5 min a TA	
	1,4 Tle	1,6 Tle	1,4 Tle	1,6 Tle phr
Muestra de ácido mirístico (Ejemplo 5B)	rota	Rota	-	-

Tabla 5-2: Resultados de los exámenes de reticulación en muestras con ácido mirístico y DBTL como catalizadores.

Resultado del Ejemplo 5

La proporción de ácido mirístico de 7% en peso en la mezcla de silanos no es suficiente como para alcanzar una densidad de reticulación, equiparable con el estado de la técnica (DBTL).

5 Ejemplo 6

Reticulación con silano de PE-LLD con ácido caprílico como catalizador en comparación con DBTL como catalizador

Se llevaron a cabo exámenes en los que se varió la proporción de ácido caprílico en las mezclas de silanos. La composición de las mezclas examinadas está enumerada en la Tabla 6-1.

	Ejemplo 6A (Ejemplo Comparativo)	Ejemplo 6A	Ejemplo 6C	Ejemplo 6D
Viniltrimetoxisilano (VTMO)	87,6 % en peso	81,1 % en peso	82,8 % en peso	68,2 % en peso
Peróxido de dicumilo	7,9 % en peso	7,9 % en peso	7,2 % en peso	6,4 % en peso
2,6 di-terc.-butil-4-metilfenol	1,0 % en peso	1,0 % en peso	0,9 % en peso	0,4 % en peso
Dilaurato de dibutilestaño (DBTL)	3,5 % en peso	-	-	-
Ácido caprílico	-	10 % en peso	9,1 % en peso	25 % en peso

Tabla 6-1: Mezclas para los ensayos con ácido caprílico en comparación con DBTL como catalizador

10 La extrusión tuvo lugar en una extrusora de doble husillo (ZE 25, razón social Berstorff) con una relación l/d de 33 y un diámetro del husillo de d = 25 mm. Las mezclas de silanos se trataron en tambor con el polietileno (PE-LLD, LL4004EL, ExxonMobil Chemical) a lo largo de un espacio de tiempo de aprox. 1 hora. Antes del tratamiento en tambor, el PE se calentó a aprox. 70 °C durante aprox. 1 hora.

15 La extrusión tuvo lugar a un número de revoluciones de 100 rpm, con el siguiente perfil de temperaturas: -/150/160/200/200/210/210/210 °C.

Se extruyó una banda. Las bandas se reticularon en un baño de agua a 80 °C durante 6 h. Antes de la medición de la deformación en caliente y de la deformación permanente, las probetas reticuladas se secaron durante 1 hora a 100 °C.

20 Los resultados de los exámenes de los productos extrudidos reticulados y secados están enumerados en la Tabla 6-2:

Mezcla de silanos	Deformación en caliente de las muestras reticuladas (6h a 80°C; 200°C, 15 min)			
	1,4 Tle	1,6 Tle	1,8 Tle	2,0 Tle
Ejemplo 6A 3,5% de DBTL	48%	38%	-	-
Ejemplo 6B 10% de ácido caprílico	263%	158%	-	-
Ejemplo 6C 9,1% de ácido caprílico	168%	108 %	-	-
Ejemplo 6D 25% de	-	85%	82%	68%

Mezcla de silanos	Deformación en caliente de las muestras reticuladas (6h a 80°C; 200°C, 15 min)			
	1,4 Tle	1,6 Tle	1,8 Tle	2,0 Tle
ácido caprílico				
	Deformación permanente de las muestras reticuladas (5 min a 200 °C sin carga, 5 min a TA con carga)			
	1,4 Tle	1,6 Tle	1,8 Tle	2,0 Tle
Ejemplo 6A 3,5% de DBTL	5%	0 %	-	-
Ejemplo 6B 10% de ácido caprílico	50%	33 %	-	-
Ejemplo 6C 9,1% de ácido caprílico	28%	20%	-	-
Ejemplo 6D 25% de ácido caprílico	-	21%	15%	13%

Tabla 6-2: Perspectiva del estudio de reticulación con ácido caprílico como catalizador de reticulación en comparación con DBTL como catalizador

Resultado del Ejemplo 6:

5 Para una reticulación en un intervalo de especificación conveniente para la industria del cable se prefieren ventajosamente cantidades de ácido caprílico > 20 por ciento en peso en las mezclas de silanos. Con ácidos grasos difícilmente solubles tales como, p. ej., el ácido mirístico, no es posible por este motivo una mezcla de silanos técnicamente relevante para el proceso Monosil. Además de ello, probetas conformes a la invención, producidas con el empleo de una composición con contenido en ácido caprílico, sorprenden en contra de las experiencias actuales tal como se puede deducir, por ejemplo, del documento WO 2010/028876 A1, por un olor relativamente inapreciable, es decir, los productos extrudidos (bandas) no presentan un olor penetrante desagradable.

10 Por consiguiente, se ofrece ventajosamente como preferida la elección del ácido caprílico como catalizador en preparados o bien composiciones de silanos para el proceso Monosil para la preparación de productos exentos de estaño a base de poliolefinas termoplásticas, en particular para aplicaciones en cables.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición para empleo en un proceso Monosil para la reticulación de poliolefinas termoplásticas, caracterizada por que la composición comprende
- 5 (i) un contenido en ácido caprílico ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) de 5 a 60% en peso,
(ii) un contenido en al menos un alcoxisilano organo-funcional insaturado una vez de la fórmula general I
- $$\text{A-SiR}^2_x(\text{OR}^1)_{3-x} \quad (\text{I}),$$
- 10 en donde
 R^1 , independientemente uno de otro, representa un radical hidrocarbonado con 1 a 4 átomos de C, lineal o ramificado,
 R^2 representa metilo y x es igual a 0 o 1, y
A representa un grupo olefina monovalente de la fórmula $(\text{R}^3)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{M}_k$, con k igual a 0 o 1, en donde grupos R^3 son iguales o diferentes y R^3 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y el grupo M
- 15 corresponde a un grupo de la serie $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$ o $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$,
(iii) un contenido en al menos un formador de radicales y
(iv) opcionalmente, un contenido en al menos otro componente,
en donde todos los componentes (i) a (iv) proporcionan en total 100% en peso.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el contenido en ácido caprílico como componente (i) asciende a > 20 a 50% en peso.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el contenido en componente (ii) asciende a 15 a 94,95% en peso.
4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el contenido en componente (iii) asciende a 0,05 a 10% en peso.
- 25 5. Composición según la reivindicación 4, caracterizada por que el componente formador de radicales (iii) es un peróxido orgánico y/o un peréster orgánico y se elige de la serie - peroxipivalato de terc.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc.-butilo, peróxido de terc.-butilcumilo, di(terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, 1,3-di(2-terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, 1,4-di(2-terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-bis(terc.-butilperoxi)hexina(3), diperoxido de terc.-amilo, 1,3,5-tris(2-terc.-butilperoxi-isopropil)benceno, 1-fenil-1-terc.-butilperoxifalato, alfa,alfa'-bis(terc.-butilperoxi)-diisopropil-benceno, 2,5-dimetil-2,5-di-terc.-butilperoxi-hexano, 1,1-di(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-di(terc.-butilperoxi)valerato de n-butilo, 3,3-di(terc.-butilperoxi)butilato de etilo, 3,3,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxa-ciclononano o una mezcla de al menos dos de los formadores de radicales antes mencionados.
- 30 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la composición contiene como componente (iv) al menos una sustancia aditiva y/o mezclas de ésta.
7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la composición contiene como componente (iv) al menos un aditivo de la serie tetrakis [3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritilo, 2,6 di-terc.-butil-4-metilfenol, 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, 4,4'-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina, N,N'-bis(3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propionil)hidrazina, 6,6'-di-terc.-butil-2,2'tiodi-p-cresol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)benceno, fenilfosfito de tris-(2-terc.-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc.-butil)fenil-5-metilo), así como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (polimerizada).
- 40 8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el componente (ii) se elige de la serie viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, así como 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.
9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la composición comprende
- 45 (i) 7 a 50% en peso de ácido caprílico,
(ii) 15 a 90% en peso de viniltrimetoxisilano o viniltrietoxisilano o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
(iii) 3 a 10% en peso peróxido de dicumilo y
(iv) opcionalmente en total 0,05 a 15% en peso de al menos una sustancia aditiva o de varias sustancias aditivas,
- 50 en donde todos los componentes (i) a (iv) proporcionan en total 100% en peso.
10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que la composición comprende como componente (iv) adicional 0 a 15% en peso de un estabilizador o desactivador de metales de la serie tetrakis [3-(3,5-

- bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritrito, 2,6 di-terc.-butil-4-metilfenol, 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, 4,4'-bis-(1,1-dimetilbencil)-difenilamina, N,N'-bis(3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propionil)hidrazina, 6,6'-di-terc.-butil-2,2'tiodi-p-cresol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)benceno, fenilfosfito de tris-(2-terc.-butil-4-tio(-2'-metil-4-hidroxi-5'-terc.-butil)fenil-5-metilo), así como 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (polimerizada), en donde todos los componentes (i) a (iv) proporcionan en total 100% en peso.
- 5
11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el material de soporte se elige de la serie de las poliolefinas termoplásticas o de los materiales de soporte inorgánicos, y la cantidad en la composición, referida al soporte, asciende a 10 hasta 50% en peso.
- 10
12. Procedimiento para la fabricación de productos a base de poliolefinas termoplásticas, en el que una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11 se hace reaccionar junto con al menos una poliolefina termoplástica en un proceso Monosil.
- 15
13. Proceso Monosil según la reivindicación 12, caracterizado por que se dosifica al menos una poliolefina termoplástica y una composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, así como opcionalmente otros aditivos, en una extrusora helicoidal caldeada, se trata allí la mezcla fundida bajo la influencia de la temperatura, se transporta la masa fundida y se extrude a través de un útil de conformación, se conduce el producto extrudido para la reticulación en un baño de agua y se deja que el producto extrudido reaccione hasta la estabilidad de forma y se seca a continuación el cuerpo moldeado obtenido de esta manera.
14. Cuerpo moldeado, obtenible según la reivindicación 12 o 13.
- 20
15. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, para el empleo en el proceso Monosil para la reticulación de poliolefinas termoplásticas en la fabricación de productos conformados mediante extrusión, en particular cables, sobre la base de poliolefinas termoplásticas, en donde éstas pueden estar no cargadas o cargadas con cargas y/o coloreadas mediante colorantes o pigmentos.