(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 696 547**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
C08F 255/00 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C08L 83/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2010 PCT/EP2010/070481**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11083044**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10796058 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2521752**

(54) Título: **Organopolisiloxanos que contienen un grupo insaturado**

(30) Prioridad:

06.01.2010 GB 201000117

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.01.2019

(73) Titular/es:

DOW SILICONES CORPORATION (100.0%)
2200 West Salzburg Road
Midland, MI 48686-0994, US

(72) Inventor/es:

BACKER, MICHAEL;
DE BUYL, FRANCOIS;
DEHEUNYNCK, DAMIEN y
SMITS, VALERIE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 696 547 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

Organopolisiloxanos que contienen un grupo insaturado

Esta invención se refiere a organopolisiloxanos que contienen un grupo insaturado. Se refiere también a composiciones poliméricas que comprenden los organopolisiloxanos y una poliolefina, composiciones que pueden formar mezclas poliméricas estabilizadas en las cuales el organopolisiloxano está injertado, al menos parcialmente, en la poliolefina, La invención se refiere también al proceso de injertado y a las mezclas de polímeros estabilizadas producidas por el proceso de injertado.

El documento de la patente de Estados Unidos US-A-6013715 describe un elastómero termoplástico preparado mezclando una poliolefina, un diorganopolisiloxano que tiene un promedio de al menos 2 radicales alquenilo por molécula, un compuesto de organohidruro silicio que tiene un promedio de al menos 2 grupos Si-H por molécula y un catalizador de hidrosililación, y curando dinámicamente el diorganopolisiloxano. El documento de la patente US-A-6153691describe un elastómero termoplástico preparado mezclando una poliolefina, un diorganopolisiloxano terminado en grupo silanol, un compuesto de organohidruro silicio que tiene un promedio de al menos 2 grupos Si-H por molécula y un catalizador de condensación, y curando dinámicamente el diorganopolisiloxano.

El documento de la patente US-B-6479580 describe un polímero termoplástico preparado mezclando una poliolefina, una goma de diorganopolisiloxano que tiene un promedio de al menos 2 radicales alquenilo por molécula y un iniciador radicálico, y vulcanizando dinámicamente la goma de diorganopolisiloxano.

Es conocida la modificación de resinas de poliolefinas mediante el injerto de un compuesto específico sobre la columna vertebral de polímero para mejorar sus propiedades. Los documentos de las patentes BE 652324 y US 3414551 describen un procedimiento para hacer reaccionar anhidrido maleico con polipropileno. El documento de la patente US 3873643 describe el injertado de ácidos y anhidridos cíclicos etilénicamente insaturados sobre polietileno, en condiciones de estado fundido y en presencia de un peróxido.

El documento de la patente US-A-3646155 describe la reticulación de poliolefinas, en particular polietileno, mediante la reacción (injerto) de la poliolefina con un silano insaturado hidrolizable a una temperatura superior a 140 °C, en presencia de un compuesto capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina. La exposición posterior del producto de reacción a la humedad y a un catalizador de condensación de silanol produce la reticulación. Este proceso ha sido ampliamente usado comercialmente para reticular polietileno. Los documentos de las patentes EP-B-809672, EP1942131, EP0276790, WO2007/14687, GB2134530, US6864323 y US-B-7041744 son ejemplos adicionales de patentes que describen tales procesos de injerto y reticulación. Los documentos de las patentes US6177519, US6590036, US6380316, US5373059, US5929127, US6590039 y WO2009/073274 describen todos ellos, el injertado de otras poliolefinas y copolímeros de olefina con silanos insaturados hidrolizables.

El documento de la patente US-A-2005/0287300 describe organopolisiloxanos que tienen grupos éster acrílicos o metacrílicos unidos de forma colgante a través de grupos SiOC como aditivos para revestimientos de curado por radiación.

El documento de la patente EP 1022302 describe un sistema catalizador para hacer reaccionar un grupo silanol con un alcoxisilano que tiene un grupo insaturado etilénicamente polimerizable. El sistema catalizador incluye un reactivo de organo-litio y una hidroxilamina.

El documento de la patente EP 0581150 describe un agente liberador obtenido haciendo reaccionar un polisiloxano orgánico que tiene un grupo hidroxilo o un grupo epoxi con una poliolefina injertada con un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente o un producto de reacción de dicha poliolefina injertada y un compuesto que contiene un átomo de hidrógeno activo escogido en el grupo que consiste en un alcohol, una amina y un aminoalcohol.

La presente invención proporciona un procedimiento según las reivindicaciones 13 a 15 para injertar siliconas sobre una poliolefina, que comprende hacer reaccionar la poliolefina con un compuesto de silicio que contiene un grupo insaturado en presencia de medios capaces de generar sitios de radicales libres en la poliolefina, caracterizado porque el compuesto de silicio es un poliorganosiloxano en el cual al menos el 50 % en moles de unidades de siloxano son unidades D, tales como se definen en este documento, y en las cuales R representa un grupo orgánico o un hidrógeno o un grupo hidroxilo y que contiene al menos un grupo insaturado, caracterizado porque el grupo insaturado es un grupo sorbiloxialquilo.

La invención incluye también una composición según las reivindicaciones 1 a 10 que comprende una poliolefina y un poliorganosiloxano en el cual al menos 50 % en moles de las unidades de siloxano son unidades $R_2SiO_2/_2$ (unidades D) en las cuales cada R representa un grupo orgánico o un hidrógeno o un grupo hidroxilo y que contienen al menos un grupo insaturado de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o-X-C≡C-R" (II), en las cuales X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones respecto de los enlaces -CH=CH- o -C≡C- y/o que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico adicional o una insaturación acetilénica adicional, estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico o la insaturación acetilénica adicionales conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R" y R" representa un hidrógeno o un grupo

que tiene un efecto atractor de electrones o cualquier otro efecto de activación respecto del enlace -CH=CH- o del enlace -C≡C-.

Según otro aspecto, la invención comprende un poliorganosiloxano de acuerdo con las reivindicaciones 11 y 12 en el cual al menos 50 % en moles de las unidades de siloxano son unidades $R_2SiO_2/_2$ (unidades D), donde cada R representa un grupo orgánico o un hidrógeno o un grupo hidroxilo y el cual contiene al menos un grupo insaturado, caracterizado porque el grupo insaturado es un grupo sorbiloxialquilo.

La invención incluye también una mezcla polimérica estabilizada según la reivindicación 16 y comprende una poliolefina y un poliorganosiloxano en el cual al menos 50 % en moles de las unidades de siloxano son unidades $R_2SiO_2/2$ (unidades D) en las cuales cada R representa un grupo orgánico o un hidrógeno o un grupo hidroxilo, estando el poliorganosiloxano injertado al menos parcialmente a la poliolefina mediante enlaces formados por polimerización por radicales libres de grupos insaturados de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o-X-C≡C-R" (II), en las cuales X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones respecto de los enlaces -CH=CH- o -C≡C- y/o que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico adicional o una insaturación acetilénica, estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico adicional o la insaturación acetilénica conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C=C-R" y R" representa un hidrógeno o un grupo que tiene un efecto atractor de electrones respecto del enlace -CH=CH- o -C=C- .

Hemos encontrado que un poliorganosiloxano que contiene grupos insaturados de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C=C-R" (II), en las cuales X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones con respecto a los enlaces -CH=CH- o -C≡C-, se injerta fácilmente en la poliolefina en presencia de medios capaces de generar sitios de radicales libres en la poliolefina, proporcionando un injertado mejorado. El injertado mejorado forma una mezcla polimérica en la cual se injerta en la poliolefina una mayor proporción de poliorganosiloxano. Tal mezcla presenta propiedades mecánicas y estabilidad mejoradas.

Un grupo que retira electrones es un grupo químico que extrae electrones de un centro de reacción. La unión que retira electrones X puede ser en general cualquiera de los grupos listados como dienófilos en Michael B. Smith y Jerry March; March's Advanced Organic Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, New York 2001, en el capítulo 15-58 (página 1062). Especialmente, la unión X puede ser una unión C(=O)R*, C(=O)OR*, OC(=O)R*, C(=O)Ar en las que Ar representa un grupo arileno y R* representa un grupo hidrocarbonado divalente. X puede ser también una unión C(=O)-NH-R*. Las uniones extractoras de electrones carboxilo, carbonilo o amida representadas por C(=O)R*, C(=O)OR*, OC(=O)R*, C(=O)Ar o C(=O)-NH-R* se pueden enlazar al organopolisiloxano lineal mediante una unión separadora orgánica divalente que comprende al menos un átomo de carbono que separa el enlace X, C(=O)R*, C(=O)OR*, OC(=O)R*, C(=O)Ar o C(=O)-NH-R*, del átomo de Si.

Los grupos dadores de electrones, por ejemplo, los grupos alcohol o amino pueden disminuir el efecto atractor de electrones. En una realización, el poliorganosiloxano está libre de dichos grupos. Los efectos estéricos, por ejemplo, el impedimento estérico de un grupo alquilo terminal como un grupo metilo, pueden afectar a la reactividad del enlace olefínico o acetilénico. En una realización, el poliorganosiloxano está libre de dichos grupos que impiden estéricamente la reacción. Los grupos que aumentan la estabilidad del radical formado durante la reacción de injertado, por ejemplo los dobles enlaces o los grupos aromáticos conjugados con la insaturación del grupo -X-CH=CH-R" (I) o -X-C=C-R" (II) están presentes preferiblemente en (I) o (II). Los últimos grupos tienen un efecto de activación respecto del enlace -CH=CH- o -C≡C-.

El injertado de silanos, por ejemplo, como se describe en los documentos de las patentes listadas previamente en este texto, es eficaz para funcionalizar y reticular polietilenos. Sin embargo, cuando se intenta funcionalizar polipropileno mediante injerto en presencia de medios capaces de generar sitios de radicales libres en la poliolefina, el injertado se acompaña de la degradación del polímero por escisión de la cadena en la posición β, proceso denominado escisión β, Hemos encontrado que un poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II), en la cual X representa una unión divalente orgánica que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico o insaturación acetilénica adicionales, estando conjugada la insaturación acetilénica o el anillo aromático o el doble enlace olefínico con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R", se injerta de manera eficaz al polipropileno y a otras poliolefinas que comprenden al menos 50 % en peso de unidades de una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, con una degradación mediante escisión β minimizada.

Un poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II), en donde X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones con respecto a los enlaces -CH=CH- o -C≡C-, pero que no contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico adicional o una insaturación acetilénica adicional, se puede injertar de forma eficaz al polipropileno y a otras poliolefinas que comprenden al menos 50 % en peso de unidades de que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, si el poliorganosiloxano se combina con un coagente apropiado, tal como se describe más adelante.

Los organopolisiloxanos, conocidos también como siliconas, comprenden generalmente unidades de siloxano escogidas entre unidades $R_3SiO_{1/2}$ (unidades M), $R_2SiO_{2/2}$ (unidades D), $RSiO_{3/2}$ (unidades T) y $SiO_{4/2}$ (unidades Q), en las cuales cada R representa un grupo orgánico o un hidrógeno o un grupo hidroxilo. Los poliorganosiloxanos de

la presente invención son poliorganosiloxanos en los cuales al menos el 50 % de las unidades de siloxano son unidades D. En una realización, el poliorganosiloxano es un polidiorganosiloxano sustancialmente lineal que comprende una cadena de unidades D, con unidades terminales M y estando ausentes las unidades T y/o Q o bien estando presentes en cantidades pequeñas. De forma alternativa, el poliorganosiloxano puede ser ramificado, es decir, puede contener unidades T y/o unidades Q de ramificación, así como unidades D y unidades M, siempre y cuando al menos el 50 % en moles de las unidades de siloxano sean unidades D.

En general, el poliorganosiloxano puede contener cualquier número de unidades de siloxano, desde dos en adelante, por ejemplo, puede contener de 2 a 10000 unidades de siloxano, preferiblemente de 10 a 2000 unidades de siloxano.

En general, las unidades D del poliorganosiloxano se pueden escoger a partir de cualesquiera unidades $-R_2SiO-$ en donde cada R, que puede ser igual o diferente, puede representar cualquier grupo orgánico monovalente, por ejemplo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alquilo sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono tal como un grupo hidroxialquilo o aminoalquilo, o un grupo arilo o arilalquilo. Preferiblemente, cada R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fenilo, por ejemplo, las unidades $-R_2SiO-$ pueden ser unidades de dimetilsiloxano junto, opcionalmente, con unidades metilfenilsiloxano. El poliorganosiloxano puede ser, por ejemplo, un polidimetilsiloxano (PDMS) que contiene grupos de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II).

Ejemplos de grupos de fórmula -X-CH=CH-R" (I) en la cual X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones con respecto al enlace -CH=CH- son grupos acriloxi tales como el 3-acriloxipropilo o el acriloximetilo. Hemos encontrado que los poliorganosiloxanos que contienen grupos acriloxialquilo se injertan a las poliolefinas más fácilmente que los poliorganosiloxanos que contienen grupos metacriloxialquilo.

Mediante la expresión anillo aromático nos referimos a cualquier grupo cíclico insaturado y que muestra algún carácter aromático o de enlace π. El anillo aromático puede ser un anillo carbocíclico tales como los anillos de benceno o ciclopentadieno, o un anillo heterocíclico como los anillos de furano, tiofeno, pirrol o piridina, y puede ser un anillo individual o un sistema de anillos fusionados como los grupos naftaleno, quinolina o indol. Ejemplos de grupos de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) en los cuales X representa una unión orgánica divalente que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico o insaturación acetilénica adicionales, estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico o la insaturación acetilénica adicionales conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R" son los de fórmula $CH_2=CH-C_6H_4-A-$ o $CH≡C-C_6H_4-A-$, donde A representa un enlace directo o un grupo separador. Por ejemplo, el grupo -X-CH=CH-R" (I) puede ser el grupo estirilo (C6H5CH=CH- o -C6H4CH=CH2), estirilmetilo, 2-estiriletilo, o 3-estirilpropilo. El grupo espaciador A puede comprender opcionalmente un grupo de unión heteroatómico, en particular un heteroátomo de nitrógeno, azufre u oxígeno, por ejemplo, el grupo -X-CH=CH-R" (I) puede ser un vinilfenilmetiltiopropilo.

Entre los ejemplos de grupos de fórmula -X-CH=CH-R" (I) en los cuales X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones con respecto al enlace -CH=CH- y que contienen también un anillo aromático o un doble enlace olefínico o insaturación acetilénica adicionales, estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico o la insaturación acetilénica adicionales conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R" se incluyen grupos sorbiloxialquilo tales como sorbiloxipropilo, CH_3-CH=CH-CH=CH-C(=O)O-$(CH_2)_3$-, grupos cinamiloxialquilo como el grupo cinamiloxipropilo y grupos 3-(2-furil)acriloxialquilo, tal como el grupo 3-(2-furil)acriloxipropilo.

En una realización preferida, la composición contiene, además del poliorganosiloxano y la poliolefina, un silano insaturado, que tiene al menos un grupo hidrolizable unido al Si, o un hidrolizado suyo, caracterizado porque el silano tiene la fórmula R"-CH=CH-Z (I) o R"-C≡C-Z (II) en la cual Z representa un grupo que retira electrones sustituido con un grupo $-SiR_aR'_{(3-a)}$ donde R representa un grupo hidrolizable; R' representa un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; a tiene un valor en el intervalo de 1 a 3, incluidos y R" representa un hidrógeno o un grupo que tiene un efecto atractor de electrones o cualquier otro efecto de activación con respecto al enlace -CH=CH- o -C≡C-. Tales silanos insaturados se describen en el documento de la patente WO2010/000478.

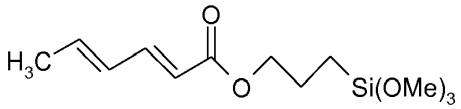
Los grupos de fórmula -X-CH=CH-R" (I) or -X-C≡C-R" (II) se pueden introducir en el poliorganosiloxano mediante diversas técnicas. En un método preferido, un poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo Si-OH se hace reaccionar con un alcoxisilano que contiene un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C=C-R" (II). El alcoxisilano puede ser un trialcoxisilano de fórmula $(R'O)_3Si$-X-CH=CH-R" o $(R'O)_3Si$ -X-C≡C-R", en las cuales X y R" tienen los mismos significados que anteriormente y R' representa un grupo alquilo, preferiblemente metilo o etilo, pero puede ser alternativamente un monoalcoxisilano de fórmula $(R'O)R^*_2Si$-X-CH=CH-R" o $(R'O)R^*_2Si$ -X-C≡C-R" o un dialcoxisilano de fórmula $(R'O)_2R^*Si$-X-CH=CH-R" o $(R'O)_2R^*Si$ -X-C≡C-R". El alcoxisilano se condensa con el grupo Si-OH para sustituir el grupo Si-OH por un grupo Si-O-Si-X-CH=CH-R" o Si-O-Si -X-C≡C-R". La condensación se cataliza mediante ácidos o bases. Se prefiere un catalizador ácido fuerte como ácido trifluorometanosulfónico o ácido clorhídrico.

Los grupos 3-acriloxipropilo o acriloximetilo se pueden introducir en el poliorganosiloxano mediante la reacción de 3-acriloxipropiltrimetoxisilano o acriloximetiltrimetoxisilano. El 3-acriloxipropiltrimetoxisilano se puede preparar a partir

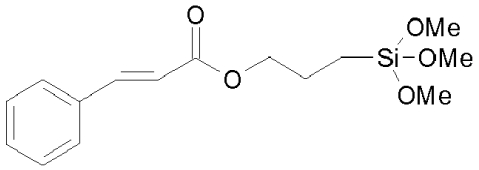
de acrilato de alilo y trimetoxisilano mediante el procedimiento descrito en el documento de la patente US-A-3179612. El acriloximetiltrimetoxisilano se puede preparar a partir de ácido acrílico y clorometiltrimetoxisilano mediante el procedimiento descrito en el documento de la patente US-A-3179612.

Los grupos estiril, estirilmetil, 2-estiriletil o 3-estirilpropil se pueden introducir en el poliorganosiloxano mediante reacción de por ejemplo 4-(trimetoxisilil)estireno o estiriletil trimetoxisilano. El 4-(trimetoxisilil)estireno se puede preparar mediante reacción de Grignard de 4-bromo- y/o 4-cloroestireno con tetrametoxisilano en presencia de magnesio, como se describe en el documento de la patente EP-B-1318153. El estiriletiltrimetoxisilano está disponible comercialmente por ejemplo en Gelest, Inc como una mezcla meta y para, así como isómeros alfa y beta.

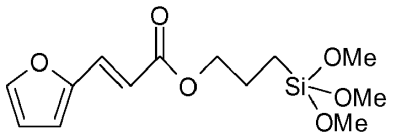
Los grupos sorbiloxialquilo como CH_3-CH=CH-CH=CH-C(=O)O-$(CH_2)_3$-(sorbiloxipropilo) se pueden introducir en el poliorganosiloxano mediante condensación de un trialcoxisilano como



Los grupos cinamiloxialquilo tal como el cinamiloxipropilo se pueden derivar de la condensación de un trialcoxisilano como



cuya preparación se describe en el documento de la patente US-A-3179612. Los grupos 3-(2-furil)acriloxialquilo tal como el 3-(2-furil)acriloxipropilo se pueden derivar de la condensación de un trialcoxisilano como



En general, todos los silanos insaturados que son sililalquilésteres de un ácido insaturado se pueden preparar a partir del ácido insaturado, por ejemplo, ácido acrílico, maleico, fumárico, sórbico o cinámico, propinoico o butinodioico, mediante la reacción de la correspondiente sal carboxilato con el correspondiente cloroalquilalcoxisilano. En una primera etapa, se forma la sal alcalina del ácido carboxílico ya sea mediante reacción del ácido carboxílico con un alcóxido alcalino en alcohol, como se describe, por ejemplo, en el documento de la patente US-A-4946977, o ya sea mediante la reacción del ácido carboxílico con una base acuosa y la posterior eliminación del agua mediante destilación azeotrópica, como se describe, por ejemplo, en el documento de la patente WO-2005/103061. Se puede formar una sal de trialquilamonio del ácido carboxílico mediante reacción directa del ácido carboxílico libre con una trialquilamina, preferiblemente tributilamina o trietilamina, como se describe en los documentos de las patentes de Estados Unidos US-A-3258477 o US-A-3179612. En una segunda etapa, la sal del ácido carboxílico, se hace reaccionar mediante una reacción de sustitución nucleofílica con el cloroalquilalcoxisilano con formación del cloruro alcalino o del cloruro de trialquilamonio como subproducto. Esta reacción se puede llevar a cabo directamente con el cloroalquilalcoxisilano en buenas condiciones o en disolventes como benceno, tolueno, xileno, o un disolvente aromático similar, así como con metanol, etanol u otro disolvente de tipo alcohol. Es preferible tener una temperatura de reacción dentro del intervalo de 30 a 180 °C, preferiblemente en el intervalo de 100 a 160 °C. Con el fin de hacer más rápida esta reacción de desplazamiento, se pueden usar catalizadores de transferencia de fase de diversas clases. Los catalizadores de transferencia de fase preferidos son los siguientes: bromuro de tetrabutilamonio (TBAB, por sus siglas en inglés), cloruro de trioctilmetilamonio, Aliquat® 336 (Cognis GmbH) o sales de amonio cuaternario similares (como, por ejemplo, se usa en la patente US 4946977), cloruro de tributilfosfonio (como, por ejemplo, se usa en la patente US6841694), sales de guanidinio (como por ejemplo se usa en la patente EP0900801) o aminas cíclicas insaturadas como el compuesto 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undeca-7-eno (DBU, como se usa por ejemplo en la patente WO2005/103061). Si es necesario, se pueden usar a lo largo de las etapas de preparación y/o purificación los siguientes inhibidores de polimerización: hidroquinonas, compuestos fenólicos como metoxifenol y 2,6-di-t-butil 4-metilfenol, fenotiazina, *p*-nitrosofenol, compuestos de tipo amina, como por ejemplo, la N,N'-difenil-*p*-fenilendiamina o compuestos que contienen azufre tales como los que se describen en los documentos de las patentes citadas previamente, si bien las posibilidades no se limitan a ellos.

El poliorganosiloxano que contiene grupos Si-OH que se hace reaccionar con el alcoxisilano que contiene un grupo -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) puede tener su grupo o grupos Si-OH como grupos terminales en la cadena polimérica, que reaccionan para formar un poliorganosiloxano con grupos terminales Si-O-Si-X-CH=CH-R" o Si-O-Si

-X-C≡C-R". El poliorganosiloxano puede tener un único grupo terminal Si-OH, o puede ser un polidiorganosiloxano lineal que tiene grupos terminales Si-OH en ambos extremos de la molécula de polidiorganosiloxano, o puede ser un poliorganosiloxano ramificado que tiene más de dos grupos terminales Si-OH. De manera alternativa o adicional, el poliorganosiloxano que contiene grupos Si-OH puede tener su grupo o grupos Si-OH como grupos no terminales a lo largo de la cadena polimérica, reaccionando con el alcoxisilano que contiene un grupo -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) para formar grupos colgantes -O-Si-X-CH=CH-R" o -O-Si -X-C≡C-R".

En un procedimiento alternativo de preparación del poliorganosiloxano que contiene grupos -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II), un poliorganosiloxano que contiene grupos Si-H se hace reaccionar con un alcohol de fórmula HO-X-CH=CH-R" o HO-X-C≡C-R", usando un catalizador ácido de Lewis o un catalizador compuesto de un ácido carboxílico y sales de ácidos carboxílico, tal como se describe en el documento de la patente US-A-2005/0287300. Los grupos Si-H se convierten en grupos Si-O-X-CH=CH-R" o Si-O-X-C≡C-R". Un poliorganosiloxano que tiene grupos Si-H terminales formará grupos terminales Si-O-X-CH=CH-R" o Si-O-X-C≡C-R". Un poliorganosiloxano que contiene grupos Si-H a lo largo de la cadena producirá grupos colgantes Si-O-X-CH=CH-R" o Si-O-X-C≡C-R" a lo largo de la cadena polimérica.

Un poliorganosiloxano que contiene grupos -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) formados mediante la reacción de un poliorganosiloxano que contiene grupos Si-OH con un alcoxisilano que contiene un grupo -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) se puede preferir ya que sus grupos -X-CH=CH-R" (I) y -X-C≡C-R" (II) están unidos al poliorganosiloxano mediante un enlace C-Si. Los enlaces C-Si y Si-O-Si son más estables frente a la hidrólisis que los enlaces Si-O-C.

Para algunos usos puede ser preferible que el poliorganosiloxano contenga grupos hidrolizables, de tal modo que el producto injertado se pueda reticular además en presencia de agua por hidrólisis y condensación de los grupos hidrolizables. Los grupos hidrolizables preferidos son grupos alcoxi unidos a Si, en particular grupos Si-OR' en los cuales R' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Tales grupos Si-OR' se pueden introducir en el poliorganosiloxano, de forma conveniente, haciendo reaccionar el poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo Si-OH con un trialcoxisilano de fórmula $(R'O)_3$Si-X-CH=CH-R" o $(R'O)_3$Si -X-C≡C-R", en las cuales X, R' y R" tienen los significados que se han indicado antes en el texto.

La poliolefina puede ser, por ejemplo, un polímero de una olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, en particular de una alfa-olefina de fórmula CH_2=CHQ donde Q es un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y es, en general, un polímero que contiene al menos 50 % en moles de unidades de una olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

La poliolefina puede ser, por ejemplo, un polímero de eteno (etileno), propeno (propileno), buteno o 2-metilpropeno-1 (isobutileno), hexeno, hepteno, octeno, estireno. Los polímeros de propileno y etileno son una clase importante de polímeros, en particular el polipropileno y el polietileno. El polipropileno es un polímero materia prima que está ampliamente disponible y a bajo coste. Tiene baja densidad y se procesa fácilmente y es versátil. El polipropileno disponible comercialmente de forma mayoritaria es polipropileno isotáctico, pero el procedimiento de la invención es aplicable al polipropileno atáctico y sindiotáctico así como al polipropileno isotáctico. El polipropileno isotáctico se prepara por ejemplo mediante polimerización de propeno, usando un catalizador Ziegler-Natta o un catalizador de tipo metaloceno. El polietileno puede ser por ejemplo polietileno de alta densidad, de densidad comprendida entre 0,955 y 0,97 g/cm^3, polietileno de media densidad (MDPE, por sus siglas en inglés), de densidad 0,935 a 0,955 g/cm^3 o polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) de densidad 0,918 a 0,935 g/cm^3 incluyendo polietileno de densidad ultrabaja, polietileno de baja densidad y alta presión y polietileno de baja densidad y baja presión, o polietileno microporoso. El polietileno se puede producir por ejemplo utilizando un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador de cromo o un catalizador metalocénico. De manera alternativa, la poliolefina puede ser un polímero de un dieno, tal como un dieno que tiene de 4 a 18 átomos de carbono y al menos un doble enlace terminal, por ejemplo, butadieno o isopreno. La poliolefina puede ser un copolímero o un terpolímero, por ejemplo, un copolímero de propileno con etileno o un copolímero de propileno y etileno con una alfa-olefina que tiene de 4 a 18 átomos de carbono, o de etileno o propileno con un monómero acrílico tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, o un éster de ácido acrílico o metacrílico y un grupo alquilo o alquilo sustituido que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, o acrilato de butilo, o un copolímero con acetato de vinilo. La poliolefina puede ser un terpolímero, por ejemplo, un terpolímero de propileno, etileno y dieno. De manera alternativa, la poliolefina puede ser un polímero diénico tal como polibutadieno, poliisopreno o un copolímero de butadieno con estireno, o un terpolímero de butadieno con etileno y estireno o con acrilonitrilo y estireno. La poliolefina puede ser heterofásica, por ejemplo, un copolímero de bloques de etileno y propileno.

El injertado del poliorganosiloxano a la poliolefina en un grado que mejore la estabilidad y/o las propiedades físicas de la mezcla producida requiere, generalmente, de medios capaces de generar sitios de radicales libres en la poliolefina. Los medios para generar sitios de radicales libres en la poliolefina comprenden preferiblemente un compuesto capaz de generar radicales libres y, de este modo, capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina. Otros medios son la aplicación de cizallamiento, de calor o de irradiación como la radiación de haces electrónicos. La alta temperatura y la alta tasa de cizallamiento generadas en un proceso de extrusión en estado fundido pueden generar sitios de radicales libres en la poliolefina.

El compuesto capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina es preferiblemente un peróxido orgánico, aunque también se pueden usar otros iniciadores de radicales libres, como los compuestos azo. Preferiblemente, el radical formado por la descomposición del iniciador de radicales libres es un radical libre a base de oxígeno. Es más preferible usar hidroperóxidos, peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, dialquil peróxidos y diacil peróxidos, peróxidos de cetonas, diarilperóxidos, aril-alquil peróxidos, peroxidicarbonatos, peroxiácidos, acil alquil sulfonil peróxidos y monoperoxidicarbonatos. Entre los ejemplos de peróxidos preferidos se incluyen: peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)hexano, peróxido de diter-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)hexino-3, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, peroxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peroxiacetato de ter-butilo, peroxibenzoato de ter-butilo, carbonato de ter-amilperoxi-2-etilhexilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de ter-butilo, 2,2-di(ter-butilperoxi)butano, carbonato de ter-butilperoxi-isopropilo, carbonato de ter-builperoxi-2-etilhexilo, 4,4-di(ter-butilperoxi)valerato de butilo, peróxido de di-ter-amilo, peroxi-pivalato de ter-butilo, hexanoato de ter-butil-peroxi-2-etilo, di(terbutilperoxi) ciclohexano, terbutilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato, di(terbutilperoxiisopropil) benceno, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de ter-butilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de ter-butil α-cumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(peroxibenzoato)hexino-3, 1,3- o 1,4-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de lauroilo, peracetato de ter-butilo y perbenzoato de ter-butilo. Ejemplos de azo-compuestos son azobisisobutironitrilo y dimetilazodiisobutirato. Los iniciadores de radicales previamente citados se pueden usar solos o en combinaciones de al menos dos de ellos.

La temperatura a la cual reaccionan la poliolefina y el poliorganosiloxano en presencia del compuesto capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina es generalmente superior a 120 °C, habitualmente superior a 140 °C, y es suficientemente alta para fundir la poliolefina y para descomponer el iniciador de radicales libres. Para polipropileno y polietileno, se prefiere habitualmente una temperatura en el intervalo de 170 °C a 220°C. El peróxido u otro compuesto capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina tiene, preferiblemente, una temperatura de descomposición en el intervalo de 120 a 220 °C, más preferiblemente entre 160 y 190 °C. En un procedimiento preferido, la poliolefina, el poliorganosiloxano, el compuesto capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina y un coagente vinil-aromático (si es necesario) se mezclan juntos a una temperatura superior a 120 ºC en un extrusor de doble husillo para injertar el poliorganosiloxano al polímero.

El compuesto capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina generalmente está presente en una cantidad de al menos 0,01 % en peso de la composición total y puede estar presente en una cantidad de hasta 5 o 10 %. Un peróxido orgánico, por ejemplo, está presente preferiblemente en una cantidad en peso de 0,01 a 2 % en peso respecto de la poliolefina durante la reacción de injertado. Más preferiblemente, el peróxido orgánico está presente en una cantidad de 0,01 % a 0,5 % en peso de la composición total.

El medio para generar sitios de radicales libres en la poliolefina puede ser alternativamente un haz electrónico. Si se usa un haz de electrones, no se necesita un compuesto tal como un peróxido capaz de generar radicales libres. La poliolefina se irradia con un haz de electrones que tiene una energía de al menos 5 MeV en presencia del silano insaturado (I) o (II). Preferiblemente, el potencial de aceleración o energía del haz de electrones está entre 5 MeV y 100 MeV, más preferiblemente entre 10 y 25 MeV. La potencia del generador de haces electrónicos es preferiblemente de 50 a 500 kW, más preferiblemente de 120 a 250 kW. La dosis de radiación a la que se somete la mezcla de olefina y agente de injertado es preferiblemente de 0,5 a 10 Mrad. Se puede depositar una mezcla de poliolefina y la resina de silicona ramificada sobre una cinta transportadora que se mueve continuamente, tal como una cinta sin fin, que pasa por debajo de un generador de haces de electrones el cual irradia la muestra. La velocidad de la cinta transportadora se ajusta con el fin de conseguir la dosis de irradiación deseada.

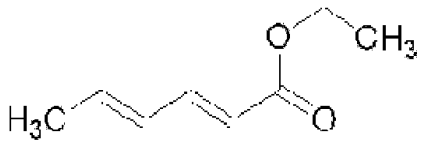
El polietileno y los polímeros que consisten principalmente en unidades de etileno no se degradan normalmente cuando se generan sitios de radicales libres en el polietileno. Se puede conseguir un injertado eficaz con un poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II), en donde X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones respecto del enlace -CH=CH- o -C≡C- ya contenga X o no un anillo aromático o un doble enlace olefínico o una insaturación acetilénica adicionales estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico o la insaturación acetilénica adicionales conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R".

Si la poliolefina comprende al menos 50 % en peso de unidades de una olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, cuando el polipropileno constituye la mayor parte de la resina termoplástica, se puede producir el proceso de escisión β si X no contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico o una insaturación acetilénica adicionales conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R". En este caso, por ejemplo, si -X-CH=CH-R" es un grupo acriloxialquilo, la reacción de injertado se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un coagente que inhibe la degradación del polímero mediante escisión beta.

El coagente que inhibe la degradación del polímero es preferiblemente un compuesto que contiene un anillo aromático conjugado con un enlace insaturado olefínico -C=C- o acetilénico -C≡C-. Mediante la expresión anillo aromático nos referimos a cualquier grupo cíclico insaturado y que muestra algún carácter aromático o de enlace π. El anillo aromático puede ser un anillo carbocíclico tales como los anillos de benceno o ciclopentadieno, o un anillo heterocíclico como los anillos de furano, tiofeno, pirrol o piridina, y puede ser un anillo individual o un sistema de anillos fusionados como los grupos naftaleno, quinolina o indol. Lo más preferible es que el coagente sea un compuesto aromático vinílico o acetilénico tal como estireno, alfa-metilestireno, beta-metilestireno, viniltolueno,

vinilpiridina, 2,4-bifenil-4-metil-1-penteno, fenilacetileno, 2,4-di(3-isopropilfenil)-4-metil-1-penteno, 2,4-di(4-isopropilfenil)-4-metil-1-penteno, 2,4-di(3-metilfenil)-4-metil-1-penteno, 2,4-di(4-metilfenil)-4-metil-1-penteno, y puede contener más de un grupo vinílico, por ejemplo, divinilbenceno, o-, m- o p-diisopropenilbenceno, 1,2,4- o 1,3,5-triisopropenilbenceno, 5-isopropil-m-diisopropenilbenceno, 2-isopropil-p-diisopropenilbenceno, y puede contener más de un anillo aromático, por ejemplo, trans- y cis-estilbeno, 1,1-difeniletileno, o 1,2-difenilacetileno, difenilimidazol, difenilfulveno, 1,4-difenil-1,3-butadieno, 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno, dicinamalacetona, fenilindenona. Alternativamente, el coagente puede ser un derivado de furano tal como el 2-vinilfurano. El estireno es un coagente preferido.

El coagente que inhibe la degradación del polímero puede ser, de forma alternativa, un compuesto que contiene un grupo olefínico -C=C- o acetilénico -C≡C- conjugado con un enlace insaturado olefínico -C=C- o acetilénico -C≡C-. Por ejemplo, un ester de sorbato, o 2,4-pentadienoatos, o un derivado cíclico suyo. Un coagente preferido es el sorbato de etilo, de fórmula:



Alternativamente, el coagente que inhibe la degradación del polímero puede ser un acrilato multifuncional, como por ejemplo, triacrilato de trimetilolpropano, tetracrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritriol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol o dimetacrilato de etilenglicol, o acrilatos de laurilo o estearilo.

El coagente que inhibe la degradación del polímero se añade preferiblemente con el poliorganosiloxano y el compuesto tal como el peróxido capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina. El coagente, por ejemplo, un compuesto vinil-aromático como el estireno, está presente preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 15,0 % en peso de la composición total.

Si el poliorganosiloxano contiene al menos un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II), en la cual X representa una unión divalente orgánica que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico o insaturación acetilénica adicional, estando conjugada la insaturación acetilénica o el anillo aromático o el doble enlace olefínico con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R", se puede conseguir un injertado eficaz sin que se produzca sustancial escisión β incluso si la poliolefina comprende al menos 50 % en peso de unidades de una olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

Si el poliorganosiloxano contiene grupos hidrolizables, por ejemplo, grupos silil-alcoxi, estos pueden reaccionar en presencia de humedad con los grupos hidroxilos presentes sobre la superficie de muchas sustancias empleadas como rellenos o cargas y sustratos, por ejemplo minerales y productos naturales. La composición de la invención puede contener uno o más rellenos o cargas y/o fibras orgánicos o inorgánicos. La humedad puede ser la humedad ambiente o se puede añadir una sal hidratada. El injerto de la poliolefina con un poliorganosiloxano que contiene grupos hidrolizables según la invención forma una mezcla de poliolefina y poliorganosiloxano que tiene una compatibilidad mejorada con rellenos y cargas y refuerzos fibrosos y puede formar, de este modo, mezclas de poliolefina y poliorganosiloxano con material de relleno de propiedades mejoradas. Tales propiedades mejoradas pueden ser, por ejemplo, propiedades físicas mejoradas derivadas de los rellenos o cargas o fibras de refuerzo, u otras propiedades derivadas del material de relleno, como una coloración mejorada con pigmentos.

En un procedimiento según la invención, el poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) se deposita sobre un material de relleno antes de reaccionar con la poliolefina. Alternativamente, los materiales de relleno y/o las fibras se pueden mezclar de forma conveniente en la poliolefina con el organopolisiloxano y el peróxido orgánico durante la reacción de injertado, o bien se pueden mezclar con la mezcla de polímero injertado posteriormente.

Cuando se forma una composición de polímero con material de relleno, el pollímero injertado puede ser el único polímero en la composición o bien la poliolefina injertada con un poliorganosiloxano que contiene grupos hidrolizables se puede usar como un agente de acoplamiento mejorando la adherencia entre el polímero y el material de relleno; por ejemplo, el polipropileno injertado según la invención se puede usar como agente de acoplamiento para polipropileno sin modificar en composiciones con material de relleno. De este modo, el polímero injertado puede ser de 1 o 10 % en peso hasta un máximo de 100 % del contenido del polímero con material de relleno. Para fomentar la unión entre el material de relleno y el polímero injertado se pueden añadir a la composición humedad y opcionalmente un catalizador de condensación de silanol. Preferiblemente, el polímero injertado puede representar de 2 % hasta un máximo de 10 % del peso total de la composición de polímero con material de relleno. Los grupos hidrolizables pueden reaccionar también entre sí en presencia de humedad para formar uniones Si-O-Si entre las cadenas de polímeros.

Ejemplos de pigmentos o materiales de relleno minerales que se pueden incorporar en el polímero injertado son dióxido de titanio, trihidróxido de aluminio, dihidróxido de magnesio, mica, caolín, carbonato de calcio, fluoruros,

cloruros, bromuros, yoduros, cromatos, carbonatos, hidróxidos, fosfatos, hidrogenofosfatos, nitratos, óxidos y sulfatos de sodio, potasio, magnesio, calcio y bario, no hidratados, parcialmente hidratados o hidratados; óxido de zinc, óxido de aluminio, pentóxido de antimonio, trióxido de antimonio, óxido de berilio, óxido de cromo, óxido de hierro, litopón (preparación a base de sulfuro de zinc), ácido bórico o una sal de tipo borato de zinc, metaborato de bario, o borato de aluminio, óxidos metálicos mezclados como aluminosilicatos, vermiculita, sílice incluyendo sílice pirogénica, sílice fundida, sílice precipitada, cuarzo, arena y gel de sílice. cenizas de cáscaras de arroz, perlas o bolitas de cerámica y de vidrio, zeolitas, metales tales como escamas o polvo de aluminio, polvo de bronce, polvo o escamas de cobre, oro, molibdeno, níquel o plata, polvo de acero inoxidable, wolframio, silicato de calcio hidratado, titanato de bario, compuesto de sílice y negro de carbono, nanotubos de carbono funcionalizados, cemento, cenizas volantes, harina de pizarra, bentonita, arcilla, talco, antracita, apatita, atapulgita, nitruro de boro, cristobalita, tierras de diatomeas, dolomita, ferrita, feldespato, grafito, caolín calcinado, disulfuro de molibdeno, perlita, piedra pómez, pirofilita, sepiolita, estannato de zinc, sulfuro de zinc, o wolastonita.

Entre los materiales de relleno preferidos se incluyen materiales de relleno de refuerzo conocidos para reforzar los poliorganosiloxanos, por ejemplo, minerales estables con el calor, finamente divididos, como, por ejemplo, formas de sílice pirogénica y precipitada, aerogeles de sílice y dióxido de titanio que tienen un área superficial específica de al menos aproximadamente 50 m^2/g. El material de relleno reforzante preferido es la forma pirogénica de la sílice dada su alta área superficial, que puede ser de hasta 700 m^2/g, más preferiblemente una sílice pirógena que tiene un área superficial de 50 a 400 m^2/g, siendo lo más preferible de 200 a 380 m^2/g. Preferiblemente, el material de relleno de sílice pirogénica se trata para hacer que su superficie sea hidrofóbica, como se hace típicamente en la técnica de los cauchos de silicona. Esto se puede llevar a cabo haciendo reaccionar la sílice con un compuesto de organosilicio líquido, que contiene grupos silanol o precursores hidrolizables de grupos silanol.

Ejemplos de fibras que se pueden incorporar en el polímero injertado son fibras naturales como harina de madera, fibras de madera, fibras de algodón, fibras celulósicas o fibras obtenidas de la agricultura como paja de trigo, cáñamo, lino, kenaf, miraguano (fibra de ceiba), yute, ramio, sisal, henequén, fibra de maíz o coco, cáscaras de frutos secos o de arroz, o fibras sintéticas como fibras de poliéster, fibras de aramida, fibras de nailon o fibras de vidrio. Ejemplos de fibras orgánicas son lignina, almidón o celulosa y productos que contienen celulosa, o microesferas de plástico de politetrafluoroetileno o polietileno. El material de relleno puede ser un pigmento orgánico sólido tales como los que incorporan colorantes azo, indigoides, trifenilmetano, antraquinona, hidroquinona o xantina.

La concentración de material de relleno o de pigmento puede variar ampliamente en tales composiciones con material de relleno. Por ejemplo, el material de relleno o pigmento puede representar de 1 o 2 % hasta un máximo de 70 % en peso de la composición total.

La poliolefina injertada de la invención se puede usar también para mejorar la compatibilidad de un polímero de baja polaridad tal como el polipropileno con un polímero polar. La composición que comprende el polímero de baja polaridad, el polímero polar y la poliolefina injertada se puede rellenar o reforzar con fibras o puede ser una composición sin rellenar.

Para muchos usos el polímero injertado contiene preferentemente al menos un antioxidante. Ejemplos de antioxidantes adecuados son el fosfito de tris(2,4-di-ter-butilfenilo), vendido comercialmente con la marca registrada Ciba Irgafos® 168, el tetrakis [metilen-3-(3, 5-di-ter-butil-4-hidroxifenil-propionato)] metano, estabilizador de procesado vendido comercialmente con la marca registrada Ciba Irganox® 1010 y el 1.3.5-trimetil-2.4.6-tris(3.5-di-ter-butil-4-hidroxi benzil)benceno, comercializado con la marca registrada Ciba Irganox® 1330. También puede ser que el polímero injertado contenga un estabilizante frente a la radiación visible y ultravioleta, por ejemplo, un estabilizante frente a la luz de tipo amina impedida como la 4-sustituida-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, por ejemplo las vendidas con las marcas registradas Tinuvin® 770, Tinuvin® 622, Uvasil® 299, Chimassorb® 944 y Chimassorb® 119. El antioxidante y/o el estabilizante frente a la luz de tipo amina estéricamente impedida se pueden incorporar de manera conveniente en la poliolefina con el silano insaturado y el peróxido orgánico durante la reacción de injertado. La concentración total de antioxidantes y estabilizantes frente a la luz en la olefina reticulada está típicamente en el intervalo 0,02 a 0,15 % en peso del total de la composición

La composición de polímero injertado de la invención puede contener también otros aditivos como colorantes o materiales de ayuda al procesado.

La composición de poliolefina injertada producida según la invención es una mezcla polimérica estabilizada de poliolefina y poliorganosiloxano y se puede usar en una amplia variedad de productos. La composición de poliolefina injertada se puede moldear por soplado o rotomoldear para formar botellas, latas u otros envases para líquidos, piezas de suministros de líquidos, piezas de tuberías de aire, depósitos, incluyendo depósitos de combustible, fuelles corrugados, tapas, cajas, tubos, tuberías, conectores de tuberías o baúles de transporte. La composición de poliolefina injertada se puede extrudir por soplado para formar tuberías, láminas, fibras, placas, revestimientos, películas, incluyendo películas retráctiles para envolver, perfiles, láminas de suelos, tubos, conductos o fundas, o se puede extrudir sobre alambres o cables para formar una capa de aislamiento eléctrico. La composición de poliolefina injertada se puede moldear por inyección para formar conectores de tubos y tuberías, materiales de envasado, juntas y paneles. La composición de poliolefina injertada se puede conformar o termoformar. Si el poliorganosiloxano

contiene grupos hidrolizables, el artículo conformado en su forma puede reticularse en cada caso mediante exposición a la humedad en presencia de un catalizador de condensación de silanol.

Los artículos formados a partir de la mezcla polimérica estabilizada de poliolefina y poliorganosiloxano tienen propiedades físicas y mecánicas mejoradas y una resistencia al calor y capacidad de resistencia a la llama aumentadas cuando se comparan con los artículos formados a partir de la misma poliolefina sin injertar o reticular.

La invención proporciona una composición según las reivindicaciones 1 a 10 que comprende de 5 a 95 % en peso de una poliolefina y de 95 a 5 % en peso de un poliorganosiloxano en el cual al menos el 50 % en moles de las unidades de siloxano son unidades D tal como se definen en este documento y que contiene al menos un grupo insaturado, caracterizada porque el grupo insaturado es un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o-X-C≡C-R" (II), en las cuales X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones respecto de los enlaces -CH=CH- o -C≡C- y/o que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico adicional o una insaturación acetilénica, estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico adicional o la insaturación acetilénica conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R" y R" representa un hidrógeno o un grupo que tiene un efecto atractor de electrones o cualquier otro efecto de activación respecto del enlace -CH=CH- o -C≡C-.

- Preferiblemente, el poliorganosiloxano comprende de 2 a 2000 unidades de siloxano y al menos 90 % en moles de las unidades de siloxano son unidades D.

- Preferiblemente, el poliorganosiloxano es polidimetilsiloxano que tiene al menos un grupo terminal de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II).

- Preferiblemente, el poliorganosiloxano es un polidiorganosiloxano lineal que tiene grupos terminales de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) en ambos extremos de la molécula de polidiorganosiloxano.

- Preferiblemente, el poliorganosiloxano tiene al menos un grupo colgante de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II).

- Preferiblemente, los grupos de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) se enlazan al poliorganosiloxano mediante un enlace C-Si.

- Preferiblemente, el grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) es un grupo acriloxialquilo.

La invención proporciona una composición caracterizada porque la poliolefina comprende al menos 50 % en peso de unidades de una olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono y la composición contiene un coagente que inhibe la degradación de la poliolefina mediante escisión beta en presencia de un compuesto capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina.

- Preferiblemente, el coagente es un compuesto aromático vinílico, preferiblemente estireno, o un ester de sorbato, preferiblemente sorbato de etilo.

- Más preferiblemente, el coagente está presente en una cantidad de 0,1 % a 15,0 % en peso de la composición total.

- Preferiblemente, el grupo -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) tiene la fórmula CH_2=CH-C_6H_4-A- (III) o CH≡C-C_6H_4-A- (IV), donde A representa un enlace directo o un grupo orgánico divalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que opcionalmente contiene un grupo de unión con un heteroátomo divalente, escogido entre -O-, -S- y -NH-.

- Preferiblemente, el grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) tiene la fórmula R^2-CH=CH-CH=CH-X- (V), donde R^2 representa un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

- Preferiblemente, el grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) es un grupo sorbiloxi.

- Preferiblemente, la composición comprende de 1 a 99 % de una poliolefina y de 99 a 1 % en peso de un poliorganosiloxano, más preferiblemente de 5 a 95 % en peso de la poliolefina y de 95 a 5 % en peso del poliorganosiloxano.

- Preferiblemente, un compuesto de un peróxido orgánico capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina está presente en una cantidad de 0,01 a 2 % en peso del total de la composición.

La invención proporciona un poliorganosiloxano según las reivindicaciones 11 y 12.

- La invención proporciona un procedimiento para injertar silicona en una poliolefina, según las reivindicaciones 13-15.

- Preferiblemente, el poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) se deposita sobre un material de relleno antes de reaccionar con la poliolefina.

- Preferiblemente, el poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) y un material de relleno se hacen reaccionar in situ.

Preferiblemente, la invención proporciona una mezcla polimérica estabilizada que comprende de 5 a 95 % en peso de una poliolefina y de 95 a 5 % en peso de un poliorganosiloxano en el cual al menos 50 % en moles de las unidades de siloxano son unidades D tal como se definen en este documento, estando el poliorganosiloxano al menos parcialmente injertado a la poliolefina mediante enlaces formados por polimerización de radicales libres de grupos insaturados de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) en el poliorganosiloxano, en las cuales X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones respecto de los enlaces -CH=CH- o -C≡C- y/o que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico adicional o una insaturación acetilénica, estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico adicional o la insaturación acetilénica conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R" y R" representa un hidrógeno o un grupo que tiene un efecto atractor de electrones o cualquier otro efecto de activación respecto del enlace -CH=CH- o -C≡C-.

La invención se ilustra con los ejemplos siguientes.

MATERIAS PRIMAS

Los polímeros usados fueron:

- PP = Homopolímero de polipropileno isotáctico suministrado con la marca Borealis® HB 205 TF (índice de fluidez MFR 1 g / 10 min a 230 ºC/2,6kg medido según el estándar ISO 1133);

- PPH = Homopolímero de polipropileno vendido por Total Petrochemicals® con la marca PPH 7060 (MFR 12 g/ 10 min, 230° C/2,16 kg); PP poroso era un polipropileno microporoso suministrado por Membrana como Accurel® XP100. Este polímero microporoso se usó para absorber ingredientes líquidos. Las características de Accurel® XP100 son MFR (2,16 kg/230 °C) 2,1 g/10 min (método ISO1133) y temperatura de fusión de 156 °C (DSC).

El material de relleno usado fue:

- Harina de madera = Harina de madera de pino vendida por American Wood Fibers®

El agente de acoplamiento de referencia usado fue;

- MAg-PP = Orevac® CA 100, polipropileno injertado con anhidrido maleico (MFR 150-200 g / 10min, 230 °C / 2,16 kg) vendido por Arkema®.

El peróxido usado es:

- DHBP que era 2,5-dimetil-2,5-di-(ter-butilperoxi)hexanoperóxido suministrado como peróxido Arkema Luperox® 101.

Otras materias primas usadas fueron:

- Estireno de pureza ≥ 99 %, suministrado por Sigma-Aldrich Reagent Plus® (ref. S4972).

- Sorbato de etilo de pureza ≥ 98 % suministrado por Sigma-Aldrich Reagent Plus® (ref. 177687).

- Los polidimetilsiloxanos α, ω-di-hidroxi funcionalizados, HO-[Si(Me_2)-O]$_n$-H, con diversos valores para n, es decir, diversos grados de polimerización (DP, por sus siglas en inglés), se obtuvieron internamente en Dow Corning®.

Los antioxidantes usados fueron:

- Irgafos 168 era tris-(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito, antioxidante suministrado por Ciba con la marca Irgafos® 168.

- Irganox 1010 era tetrakis [metilen-3-(3, 5-di-ter-butil-4-hidroxifenil-propionato)] metano, antioxidante fenólico suministrado por Ciba con la denominación Irganox® 1010.

Se preparó sorbiloxipropiltrimetoxisilano a partir de ácido sórbico, mediante la reacción de una sal de tipo sorbato con cloropropiltrimetoxisilano. Se hizo reaccionar sorbato de potasio con cloropropiltrimetoxisilano en presencia de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB, por sus siglas en inglés) como catalizador de transferencia de fase a una

temperatura de reacción comprendida dentro del intervalo de 100 a 160 ºC en un disolvente alcano, con eliminación de cloruro de potasio como subproducto mediante filtración.

El γ-acriloxipropiltrimetoxisilano (γ-ATM) se preparó a partir de acrilato de alilo y trimetoxisilano mediante el procedimiento descrito en el documento de la patente US-A-3179612.

Ejemplo 1

Se preparó polidimetilsiloxano funcionalizado con α,ω-di-sorbiloxipropilsilicato (sorbato-PDMS) Me-CH=CH-CH=CH-(C=O)-O-$(CH_2)_3$-Si$(OMe)_2$-O-[Si(Me_2)-O]$_n$-Si$(OMe)_2$-$(CH_2)_3$-O-(C=O)-CH=CH-CH=CH-Me

donde n=4 haciendo reaccionar polidimetilsiloxano con grupos terminales hidroxi (hidroxi-PDMS) de DP=4 con una cantidad equimolar (con respecto a la cantidad molar de funciones hidroxi) de sorbiloxipropiltrimetoxisilano. Los materiales se agitaron juntos durante unos pocos minutos en atmósfera de nitrógeno y se añadieron 2 g de n-butóxido de titanio bajo agitación. Se continuó mezclando hasta que el sistema se hizo totalmente homogéneo. La caracterización del producto polimérico formado confirmó la formación de polidimetilsiloxano funcionalizado con sorbiloxipropilsilicato con una estructura de cadena de grupos -SiR$(OR')_2$ donde R es el grupo sorbiloxipropilo y cada R' representa el grupo metilo.

Se mezclaron dando vueltas 10 partes en peso de gránulos ("pellets") de PP poroso con 6,2 partes en peso del PDMS-sorbato preparado antes y 0,2 partes de DHBP hasta que los reactivos líquidos fueron absorbidos por el polipropileno, para formar una mezcla maestra ("masterbatch") de silano.

Se cargaron 100 partes en peso de gránulos de polipropileno Borealis® HB 205 TF en un mezclador Brabender® Plastograph 350E equipado con palas giratorias, en el que se llevó a cabo la mezcla y composición. Se fijó la proporción de llenado en 0,7. La velocidad de rotación era de 50 rpm, y la temperatura de la cámara se mantuvo a 190 ºC. Se monitorizaron el par de fuerzas y la temperatura del fundido para controlar el proceso de reacción de los ingredientes. El PP se cargó en tres partes, dejando 1 minuto para fusión y mezcla entre cada adición. A continuación, se añadió la mezcla madre de silano y se mezcló durante 4 minutos, para comenzar la reacción de injertado. Luego se añadieron 0,5 partes de cada uno de los antioxidantes Irganox 1010 e Irgafos 168 y se mezclaron durante 1 minuto más, tiempo durante el cual continuó el proceso de injertado. El fundido se sacó del mezclador a continuación y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El polipropileno injertado resultante se moldeó en láminas de 2 mm de espesor en una prensa Agila® PE30 a 210 °C durante 5 minutos antes de enfriar hasta temperatura ambiente a 15 °C/min sin prensado adicional.

Ejemplo 2

Se preparó PDM-sorbato de la misma fórmula, pero con n = 12 mediante el procedimiento del ejemplo 1 a partir de polidimetilsiloxano con grupos hidroxi terminales de DP = 12.

El injertado del polipropileno se llevó a cabo tal como se describe en el ejemplo 1, pero sustituyendo el PDMS-sorbato de n = 4 por una cantidad equimolar de PDMS-sorbato de n = 12, tal como se muestra en la tabla 1.

Ejemplos 3 a 5

Se prepararon varios PDMS-sorbato con diversas longitudes de cadena de siloxano, como se muestra en la tabla 1, mediante el procedimiento del ejemplo 1, a partir del polidimetilsiloxano con grupos terminales hidroxi con el correspondiente DP.

El injertado del polipropileno se hizo tal como se describe en el ejemplo 2, pero sustituyendo el PDMS-sorbato de n = 12 por un peso igual de PDMS-sorbato de cada uno de los ejemplos 3 a 5, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
PP	100	100	100	100	100
PP poroso	10	10	10	10	10
DHBP	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox® 1010	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Irgafos® 168	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
PDMS-sorbato (con n = 4)	6,2	-	11,2	-	-
PDMS-sorbato (con n = 12)	-	11,2	-	-	-
PDMS-sorbato (con n = 300)	-	-	-	11,2	-
PDMS-sorbato (con n = 45)	-	-	-	-	11,2
Tg del polipropileno (como DMTA E" max) (°C)	2	3	1	7	4
Tg del PDMS (como DMTA E" max) (°C)	-	-104	-	-121	-120
TGA, inicio (°C)	352	376	358	349	374
TGA, 50 % de pérdida de peso (°C)	383	388	378	385	394

Ejemplo 6

Se preparó polidimetilsiloxano funcionalizado con α, ω-di-acriloxipropilsilicato (PDMS-acrilato), $H_2C=CH-(C=O)-O-(CH_2)_3-Si(OMe)_2-O-[Si(Me_2)-O]_n-Si(OMe)_2-(CH_2)_3-O-(C=O)-CH=CH_2$ donde n=12, haciendo reaccionar polidimetilsiloxano de DP = 12 con grupos terminales hidroxi con una cantidad equimolar (respecto de la cantidad molar de funciones hidroxi) de acriloxipropiltrimetoxisilano (Dow Corning® Z-6530). Los materiales se agitaron juntos durante unos pocos minutos en atmósfera de nitrógeno y se añadieron 2 g de n-butóxido de titanio bajo agitación. Se continuó mezclando hasta que el sistema se hizo totalmente homogéneo. La caracterización del producto polimérico formado confirmó la formación de polidimetilsiloxano funcionalizado con acriloxipropilsilicato con una estructura de cadena de grupos $-SiR(OR')_2$ donde R es el grupo acriloxipropilo y cada R' representa el grupo metilo.

Se repitió el ejemplo 2 sustituyendo el PDMS-sorbato por una cantidad equimolar de PDMS-acrilato con n = 12, como se muestra en la tabla 2.

Ejemplos 7 y 8

Se repitió el ejemplo 6 añadiendo diferentes coagentes estabilizadores de radicales en una proporción equimolar respecto del PDMS-acrilato con n = 12, como se muestra en la tabla 2.

Ejemplo 9

Se repitió el ejemplo 6, utilizando una carga mayor de PDMS-acrilato con n = 12, como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
PP	100	100	100	100
PP poroso	10	10	10	10
DHBP	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox® 1010	0,5	0,5	0,5	0,5
Irgafos® 168	0,5	0,5	0,5	0,5
PDMS-acriloxi (con n = 12)	10,6	10,6	10,6	24.4
Estireno	-	1,6	-	-

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Sorbato de etilo	-	-	2,1	-
Tg del polipropileno (como DMTA E" max) (°C)	3	2	1	2
Tg del PDMS (como DMTA E" max) (°C)	-	-	-	-109
TGA, inicio (°C)	369	378	367	363
TGA, 50 % de pérdida de peso (°C)	391	396	386	388

Ejemplos de comparación 1 y 2

Se repitieron el ejemplo 1 y el ejemplo 2 pero sin emplear el peróxido y sustituyendo el sorbato-PDMS por una cantidad equimolar del correspondiente PDMS-hidroxi (de DP respectivamente 4 y 12), como se muestra en la tabla 3.

Ejemplos de comparación de C3 a C5

Se repitió el ejemplo de comparación 2 sustituyendo el PDMS-hidroxi de DP = 12 por pesos iguales de PDMS-hidroxi de cada uno de los ejemplos de comparación C3 a C5, como se muestra en la tabla 3.

Ejemplo de comparación C6

Se repitió el ejemplo 9 pero sin emplear el peróxido y sustituyendo el sorbato-PDMS por una cantidad equimolar del correspondiente PDMS-hidroxi (de DP 12), como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo de comparación C1	Ejemplo de comparación C2	Ejemplo de comparación C3	Ejemplo de comparación C4	Ejemplo de comparación C5	Ejemplo de comparación C6
PP	100	100	100	100	100	100
PP poroso	10	10	10	10	10	10
DHBP	-	-	-	-	-	-
Irganox® 1010	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Irgafos® 168	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
PDMS-hidroxi (DP = 4)	2,5	-	7,0	-	-	-
PDMS-hidroxi (DP = 12))	-	7,0	-	-	-	15
PDMS-hidroxi (DP = 300)	-	-	-	7,0	-	-
PDMS-hidroxi (DP = 45)	-	-	-	-	7,0	-
Tg del polipropileno	5	7	5	8	7	6

	Ejemplo de comparación C1	Ejemplo de comparación C2	Ejemplo de comparación C3	Ejemplo de comparación C4	Ejemplo de comparación C5	Ejemplo de comparación C6
(como DMTA E" max) (°C)						
Tg del PDMS (como DMTA E" max) (°C)	-	-114	-107	-121	-121	-116
TGA, inicio (°C)	337	340	330	342	343	327
TGA, 50 % de pérdida de peso (°C)	366	363	363	364	369	359

Las medidas de la temperatura de transición vítrea (Tg) se realizaron usando un instrumento DMA Metravib 0.1dB® Viscoanalyzer DMA50. Para cada muestra de lámina moldeada se había cortado una muestra de longitud aproximada de 42 mm; las dimensiones medidas precisamente fueron aproximadamente: altura 37,1 mm (dirección de la tensión), anchura 15 mm y espesor 2 mm. La muestra se montó en el equipo DMA usando sujeciones diseñadas para ensayos en modo de tracción con mordazas para materiales rígidos. Se realizó un ensayo de barrido de temperaturas desde -150 °C hasta +150 °C en modo de tracción, aplicando un desplazamiento dinámico de $5x10^{-5}$ m a una frecuencia de 10Hz. El valor indicado de la temperatura de transición vítrea (Tg) es el valor en el máximo del módulo E" en todo el intervalo de temperaturas.

Todas las muestras presentaron la Tg del polipropileno; algunas de ellas mostraron un pico adicional de E" a baja temperatura, correspondiente a la Tg del polidimetilsiloxano añadido. Los valores de Tg se dan en las tablas 1 a 3.

La estabilidad térmica se midió mediante análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) con un equipo Mettler-Toledo® TGA851/SDTA. Cada compuesto se calentó hasta 950 °C en cápsulas de alúmina de 70µl, bajo un flujo de aire de 100 ml/min con un control preciso de la pérdida de peso a medida que se calentaba. Se registró un "blanco" con una cápsula vacía de alúmina en las mismas condiciones y se sustrajo del registro TGA de cada muestra (corrección de la línea base).

La estabilidad térmica se caracteriza mediante dos temperaturas: la temperatura a la cual comienza una pérdida significativa de peso (temperatura de inicio) y la temperatura a la cual se ha perdido un 50 % del peso inicial de la muestra (temperatura con 50 % de pérdida de peso); en las tablas 1 a 3 se indican las temperaturas de inicio y las temperaturas de pérdida de 50 % del peso para los ejemplos 1 a 9 y para los ejemplos de comparación C1 a C6.

Comparando cado uno de los ejemplos 1 a 5 con los ejemplos de comparación C1 a C5, respectivamente, podemos observar que todas las Tg del polipropileno de los ejemplos 1 a 5 fueron más bajas que las Tg del polipropileno de los respectivos ejemplos de comparación C1 a C5. De la misma forma, cuando se detectó la Tg del polidimetilsiloxano añadido, fue cada vez mayor o igual en los ejemplos 1 a 5 que en los respectivos ejemplos de comparación C1 a C5. El hecho de que las Tg de ambos polímeros se acerquen entre sí atestigua de una mejor compatibilización del polipropileno y el polidimetilsiloxano en las formulaciones de nuestra invención.

Comparando los ejemplos 6 a 8 con los ejemplos de comparación C2, se puede observar que la Tg del polipropileno de los ejemplos 6 fue más baja que la Tg del polipropileno de los ejemplos de comparación C2, lo cual indica que se observa también una mejor compatibilización del polipropileno y el polidimetilsiloxano en las formulaciones de nuestra invención cuando se sustituye el PDMS-sorbato por el PDMS-acrilato. Como se demuestra mediante los ejemplos 7 y 8, utilizar estireno o sorbato de etilo como coagente junto con el PDMS-acrilato con el fin de evitar la degradación del polipropileno no afecta a la compatibilidad del polipropileno y el polidimetilsiloxano; de hecho, se observan valores de Tg del polirpopileno más bajos en los ejemplos 7 y 8 que en los ejemplos de comparación C2.

Comparando el ejemplo 9 con el ejemplo de comparación C6, se observó una Tg del polipropileno más baja y una Tg del polidimetilsiloxano más alta para el ejemplo 9 que para el ejemplo de comparación C6; esto muestra que aumentar la proporción de PDMS-acrilato a polipropileno mejora todavía más la compatibilidad del polipropileno y el dimetilsiloxano en la formulación de nuestra invención. .

Comparando cada uno de los ejemplos 1 a 5 con los ejemplos de comparación C1 a C5 respectivamente, se observó que las temperaturas de inicio y de pérdida del 50 % de peso de los ejemplos 1 a 5 son todas significativamente más altas que las temperaturas de inicio y de pérdida del 50 % de peso de los ejemplos de

comparación C1 a C5. Estas temperaturas de degradación más altas indican que las formulaciones de nuestra invención tienen una mejor estabilidad térmica.

Comparando los ejemplos 6 a 8 con el ejemplo de comparación C2, se observó que las temperaturas de inicio y de pérdida del 50 % de peso de los ejemplos 6 a 8 fueron todas significativamente más altas que las temperaturas de inicio y de pérdida del 50 % de peso del ejemplo de comparación C2. Estó mostró que cuando se reemplaza el PDMS-sorbato por el PDMS-acrilato (ejemplo 6) se observa una mejor estabilidad térmica de las formulaciones de nuestra invención frente a la formulación que utiliza el correspondiente PDMS-hidroxi (ejemplo de comparación C2). De manera similar, también se observó una mejor estabilidad térmica de la formulación de nuestra invención cuando se usa estireno o sorbato de etilo como coagente junto con el PDMS-acrilato con el fin de evitar la degradación del polipropileno durante el injertado (ejemplos 7 y 8).

Comparando el ejemplo 9 con el ejemplo C6, se observaron temperaturas de inicio y de pérdida del 50 % de peso más altas para el ejemplo 9 que para el ejemplo de comparación 6; esto muestra que cuando aumenta la proporción de PDM-acrilato a polipropileno todavía se observó una mejor estabilidad térmica para la formulación de nuestra invención.

Ejemplo 10

Se preparó un compuesto de PDMS-sorbato con n = 4 del ejemplo 1 con polipropileno y 25 % en peso de harinas de madera según la formulación de la tabla 4.

Ejemplo 11

Se preparó un compuesto de PDMS-sorbato con n = 12 con polipropileno y 25 % en peso de harinas de madera según la formulación de la tabla 4. La cantidad de PDMS-sorbato en el ejemplo es equimolar en el grupo funcional sorbato respecto la del ejemplo 10.

Ejemplo de comparación C7

Se repitió el ejemplo 1, omitiendo el γ-ATM, el PDMS-sorbato y el DHBP como se muestra en la tabla 4.

Ejemplo de comparación C8

Se repitió el ejemplo C7 añadiendo MAg-PP como se indica en la tabla 4.

Los compuestos de los ejemplos 10 y 11 y los ejemplos de comparación C7 y C8 se prepararon según un proceso continuo, utilizando un extrusor de doble husillo corrotativo Brabender® DSE 20/40 que tenía un diámetro de husillos de 20 mm y una relación L/D = 40. La velocidad de rotación de los husillos era de 200 rpm y el perfil de temperatura de las 6 zonas de calentamiento era el siguiente:

- T1 = 180 °C;
- T2 = 180 °C;
- T3 = 190 °C;
- T4 = 190 °C;
- T5 = 190 °C;
- T6 = 180 °C.

Se alimentaron el polímero y el MAgPP a través de un orificio en el cilindro a 0D, utilizando un alimentador gravimétrico Brabender Technologie® DSR28; la harina de madera se introdujo en el cilindro a través de una abertura a 0D, utilizando un alimentador gravimétrico Brabender Technologie® DDSR20 y los líquidos se alimentaron mediante una bomba de membrana ProMinent® Mikro g5/a conectada a una abertura en el cilindro situada en 10D. Los antioxidantes en polvo se añadieron al cilindro a través de un orificio situado en 20D utilizando un alimentador gravimétrico Brabender Technologie® DDW-MD1-MT12. El venteo atmosférico se hizo a través de un orificio en el cilindro situado en 30D. La producción de la extrusión era de 3,5 kg/h.

Las composiciones probadas se muestran en la tabla 4.

Los compuestos resultantes se conformaron en muestras para uso múltiple de 4 mm de espesor según el estándar ISO-3167 mediante moldeo por inyección según el estándar ISO-294. Se evaluó el rendimiento mecánico de cada compuesto mediante ensayos de tracción de estas muestras de acuerdo con la norma ISO-527 así como el ensayo de resistencia al impacto Charpy instrumentado sin entalla según la norma ISO-179-2. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

Comparando los ejemplos 10 y 11 con el ejemplo de comparación 7, se observó que los ejemplos 10 y 11 mostraban valores más altos del módulo de tracción, del punto de fluencia a la tracción, de eleongación en el punto de rotura y de resistencia al impacto que los del ejemplo de comparación 7. Esto mostraba que las formulaciones de nuestra invención tenían mejores propiedades físicas y mecánicas cuando se comparan con la formulación preparada con la misma poliolefina sin injertar o reticular.

Comparando los ejemplos 10 y 11 con el ejemplo de comparación 8, se observó que las formulaciones de nuestra invención (ejemplos 10 y 11) habían mejorado las propiedades mecánicas y físicas respecto de las de la formulación preparada a partir de la misma poliolefina, con la adición del agente de acoplamiento bien conocido MAg-PP (ejemplo de comparación C8).

Tabla 4

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplos de comparación C7	Ejemplo de comparación C8
PPH	71	70	74	71
MAg-PP				3
Irganox® 1010	0,5	0,5	0,4	0,4
Irgafos® 168	0,5	0,5	0,4	0,4
Harina de madera	25	25	25	25
γ-ATM	0,9	0,9		
PDMS-sorbato (con n = 4)	1,6			
PDMS-sorbato (con n = 12)		2,7		
DHBP	0,2	0,2		
Módulo de tracción (MPa)	2774	2677	2564	2553
Punto de fluencia a la tracción (MPa)	43,8	41,8	31,4	35
Rotura por elongación (%)	6,2	7,1	6	5,7
Impacto (Charpy sin entalla) (kJ/m^2)	20	23	15	17

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una poliolefina y un poliorganosiloxano en el cual al menos 50 % en moles de las unidades de siloxano son unidades $R_2SiO_{2/2}$ (unidades D) en las cuales cada R representa un grupo orgánico o un hidrógeno o un grupo hidroxilo y que contiene al menos un grupo insaturado, caracterizada porque el grupo insaturado es un grupo de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o-X-C≡C-R" (II), en las cuales X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones respecto de los enlaces -CH=CH- o -C≡C- y/o que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico adicional o una insaturación acetilénica, estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico o la insaturación acetilénica adicionales conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R" y R" representa un hidrógeno o un grupo que tiene un efecto atractor de electrones respecto del enlace -CH=CH- o -C≡C-.

2. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el poliorganosiloxano comprende de 2 a 2000 unidades de siloxano y al menos 90 % en moles de las unidades de siloxano son unidades D.

3. Una composición según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el poliorganosiloxano es polidimetilsiloxano que tiene al menos un grupo terminal de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II).

4. Una composición según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el poliorganosiloxano es un polidiorganosiloxano lineal que tiene grupos terminales de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II) en ambos extremos de la molécula de polidiorganosiloxano.

5. Una composición según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el poliorganosiloxano tiene al menos un grupo colgante de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II), preferiblemente un grupo acriloxialquilo.

6. Una composición según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque los grupos -X-CH=CH-R" (I) o -X-C=C-R" (II) están unidos al poliorganosiloxano por un enlace C-Si.

7. Una composición según la reivindicación 5, caracterizada porque la olefina comprende al menos 50 % en peso de unidades de una olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono y la composición contiene un coagente que inhibe la degradación de la poliolefina por escisión beta, que es un compuesto que contiene un anillo aromático conjugado con un enlace insaturado olefínico -C=C- o acetilénico -C≡C-, en presencia de un compuesto capaz de generar sitios de radicales libres en la poliolefina.

8. Una composición según la reivindicación 7, caracterizada porque el coagente es un compuesto vinil-aromático, preferiblemente estireno o es un ester de sorbato, preferiblemente sorbato de etilo.

9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el grupo -X-CH=CH-R" (I) donde X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones respecto del enlace -CH=CH- que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico adicional o una insaturación acetilénica adicionales, estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico adicional o la insaturacióna acetilénica adicional conjugados con la insaturación olefínica de -X-CH=CH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C≡C-R" es un grupo sorbiloxialquilo.

10. Una composición según la reivindicación 9 caracterizada porque el grupo sorbiloxialquilo es un grupo sorbiloxipropilo, CH_3-CH=CH-CH=CH-C(=O)O-$(CH_2)_3$-.

11. Un poliorganosiloxano en el cual al menos 50 % en moles de las unidades de siloxano son unidades $R_2SiO_{2/2}$ (unidades D) en las cuales cada R representa un grupo orgánico o un hidrógeno o un grupo hidroxilo y que contiene al menos un grupo insaturado, caracterizado porque el grupo instaurado es un grupo sorbiloxialquilo.

12. Un poliorganosiloxano según la reivindicación 11 caracterizado porque el grupo sorbiloxialquilo es un grupo sorbiloxipropilo, CH**3**-CH=CH-CH=CH-C(=O)O-$(CH_2)_3$-.

13. Un procedimiento para injertar silicona e una poliolefina, que comprende hacer reaccionar la poliolefina con un compuesto de silicio que contiene un grupo insaturado, en presencia de medios capaces de generar sitios de radicales libres en la poliolefina que se escogen entre compuestos capaces de generar radicales libres, la aplicación de un cizallamiento, de calor o de una irradiación tal como radiación de haces electrónicos, caracterizado porque el compuesto de silicio es un poliorganosiloxano en el cual al menos 50 % en moles de las unidades de siloxano son unidades $R_2SiO_{2/2}$ (unidades D) en las cuales cada R representa un grupo orgánico o un hidrógeno o un grupo hidroxilo y que contiene al menos un grupo insaturado, caracterizado porque el grupo insaturado es un grupo sorbiloxialquilo.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13 caracterizado porque el grupo sorbiloxialquilo es un grupo sorbiloxipropilo, CH**3**-CH=CH-CH=CH-C(=O)O-$(CH_2)_3$-.

15. Un procedimiento según la reivindicación 13 caracterizado porque el poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo sorbiloxialquilo, se deposita sobre un material de relleno o carga antes de hacerlo reaccionar con la

poliolefina o bien el poliorganosiloxano que contiene al menos un grupo sorbiloxialquilo y el material de relleno se hacen reaccionar in situ.

16. Una mezcla polimérica estabilizada que comprende una poliolefina y un poliorganosiloxano en el cual al menos 50 % en moles de las unidades de siloxano son unidades $R_2SiO_2/2$ (unidades D) en las cuales cada R representa un grupo orgánico o un hidrógeno o un grupo hidroxilo u las cuales contienen al menos un grupo insaturado de fórmula -X-CH=CH-R" (I) o -X-C≡C-R" (II), en las cuales X representa una unión orgánica divalente que tiene un efecto atractor de electrones respecto de los enlaces -CH=CH- o -C≡C- y/o que contiene un anillo aromático o un doble enlace olefínico adicional o una insaturación acetilénica, estando el anillo aromático o el doble enlace olefínico adicional o la insaturación acetilénica adicional conjugados con la insaturación olefínica de -X-CHCH-R" o con la insaturación acetilénica de -X-C=C-R" y R" representa un hidrógeno o un grupo que tiene un efecto atractor de electrones respecto del enlace -CH=CH- o -C=C-.