

410669

29



P. 53.027

U.K. Patent Nº 1.286.460

Int. Cl.: C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

F. E. 7-3-75

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ años

a nombre de DOW CORNING LIMITED

entidad británica

establecida en 12 Whitehall, Londres SW1A 2DZ, Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EFECTUAR LA RETICULACION DE UNA POLIOLEFINA" (Clase Internacional C08f)

410669



Esta invención se refiere a un procedimiento para efectuar la reticulación de polímeros y copolímeros olefínicos, y a los productos reticulados obtenidos por dicho procedimiento.

5 Es conocida la modificación de las propiedades del polietileno y otros polímeros olefínicos por reticulación de los polímeros bajo la acción de un generador de radicales libres, por ejemplo un peróxido orgánico. La formación de un material reticulado por este procedimiento es, no obstante, difícil de llevar a cabo, ya que ello requiere un control crítico del procedimiento. Si se lleva demasiado lejos el procedimiento, la poliolefina puede reticularse y solidificarse en el aparato de elaboración, por ejemplo un extrusor, con las consiguientes dificultades y demoras implicadas en la separación del producto reticulado. Debe tenerse cuidado también para asegurarse de que los artículos preparados a partir del polímero retengan su forma durante el calentamiento subsiguiente para llevar a cabo el procedimiento de reticulación.

10
15
20 Se ha descubierto ahora que un método mejorado para llevar a cabo la reticulación de una poliolefina reside en un procedimiento que implica la reacción de un silano con la poliolefina en condiciones especificadas y la reacción subsiguiente de la poliolefina modificada con un catalizador de condensación de silanol y agua. Es co-



5 nocida gracias a la Patente de los EE.UU. Núm. 3.075.948
la preparación de copolímeros de injerto de poliolefinas
y silanos por reacción de una poliolefina con un silano
insaturado, empleándose preferiblemente en la reacción un
catalizador de adición. De acuerdo con la descripción con-
tenida en la Memoria Descriptiva de Patente de los EE.UU.,
la presencia de un disolvente durante la reacción de poli-
10 merización por injerto es muy preferida, dado que produ-
ce un mayor grado de reacción. Como se ha descrito, no
obstante, el procedimiento de polimerización por injer-
to requiere el empleo de una alta proporción del reacti-
vo relativamente costoso de silano y tiempos de reacción
prolongados, incluso en presencia de un disolvente.

15 El procedimiento de la presente invención hace
posible que se lleve a cabo la reticulación de una polio-
lefina en condiciones de tratamiento menos críticas que
las que resultan normalmente en conexión con las técni-
cas convencionales de reticulación por peróxidos. Hace
posible también que se lleve a cabo la reacción de reti-
20 culación en dos etapas, de tal modo que la poliolefina
se puede almacenar en forma reticulable, si se desea, an-
tes de efectuar la reticulación subsiguiente. El presen-
te procedimiento hace posible también que se efectúe la
reacción entre la poliolefina y el silano de modo rela-
25 tivamente rápido, si se desea en ausencia de un disol-

410669ⁿ

29



vente, y empleando sólo cantidades pequeñas de silano.

El procedimiento de la invención se presta, por consiguiente, por sí mismo a la preparación de una poliolefina reticulada de tal modo que la conversión de la poliolefina en la forma reticulable se puede llevar a cabo en equipo convencional en el tratamiento de poliolefinas y en condiciones y tiempo comparables a los que se emplean normalmente durante el mezclado de tales materiales.

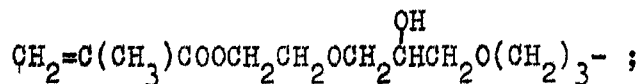
De acuerdo con ello, esta invención proporciona un procedimiento para efectuar la reticulación de una poliolefina, que comprende (A) hacer reaccionar una poliolefina, que es polietileno o un copolímero de etileno con una pequeña proporción molar de propileno y/o butileno, con un silano de la fórmula general RR^1SiY_2 (en la cual R representa un radical hidrocarbonado o hidrocarbonoxi olefinicamente insaturado monovalente, cada Y representa un radical orgánico hidrolizable y R^1 representa un radical R, un radical metilo o un radical Y) en presencia de un compuesto capaz de generar lugares de radicales libres en la poliolefina, llevándose a cabo dicha reacción a una temperatura superior a 140°C y teniendo dicho compuesto generador de radicales libres una vida media a la temperatura de reacción menor de 6 minutos; y (B) exponer subsiguientemente el producto de (A) a la humedad en presencia de un catalizador de condensación de



silanol.

La invención incluye también poliolefinas reticuladas y artículos conformados a partir de aquéllas siempre que se preparen por dicho procedimiento. El procedimiento de esta invención es aplicable para efectuar la reticulación de polietileno o copolímeros de etileno con cantidades menores (inferiores a 50% en peso) de propileno y/o butileno. Preferiblemente, la poliolefina empleada debería tener un índice de fusión, determinado de acuerdo con el método 105C de la Especificación Normalizada Británica (B.S.S.) Núm. 2782 (1965), antes de la reacción con el silano, de al menos 2,0 g/10 min.

En la fórmula general RR^1SiY_2 de los silanos que se hacen reaccionar con las poliolefinas de acuerdo con esta invención, R puede ser un radical hidrocarbonado o hidroxicarbonoxi olefínicamente insaturado monovalente que es reactivo con los lugares de radicales libres generados en la poliolefina. Ejemplos de tales radicales son vinilo, alilo, butenilo, ciclohexenilo, ciclopentadienilo, ciclohexadienilo, $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3-$, $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2O(CH_2)_3-$, y



siendo preferido el radical vinilo. El grupo Y puede representar cualquier radical orgánico hidrolizable, por

410669

29



ejemplo un radical alcoxi tal como los radicales metoxi, etoxi y butoxi, un radical aciloxi, por ejemplo los radicales formiloxi, acetoxi o propionoxi, radicales oxima, p.ej. $-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{ON}=\text{CCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$ y $-\text{ON}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ó radicales amino sustituidos, p.ej. radicales alcoholamino y arilamino, ejemplos de los cuales son $-\text{NHCH}_3$, $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ y $-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. El grupo R^1 puede representar un grupo R, un radical metilo o un grupo Y. Preferiblemente, el silano contendrá tres radicales orgánicos hidrolizables, siendo los silanos más preferidos vinil-trietoxisilano y vinil-trimetoxisilano.

La proporción de silano empleada dependerá en parte de las condiciones de reacción y en parte del grado de modificación deseado en la poliolefina. La proporción real puede variar ampliamente, por ejemplo, desde 0,1 a 50 por ciento en peso basado en el peso de poliolefina. En general, sin embargo, se prefiere emplear de 0,5 a 10 por ciento en peso basado en el peso de poliolefina.

En calidad de compuesto generador de radicales libres se puede emplear cualquier compuesto que sea capaz de producir lugares de radicales libres en la poliolefina en las condiciones de reacción y que tenga una vida media a la temperatura de reacción de menos de 6 minutos y preferiblemente menos de 1 minuto. Los compuestos mejor

410669



conocidos y preferidos como generadores de radicales li-
bres para uso en esta invención son los peróxidos y per-
ésteres orgánicos, por ejemplo peróxido de benzofilo, per-
óxido de diclorobenzofilo, peróxido de dicumilo, peróxido
5 de di-terc.butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(peroxibenzoato)he-
xino-3; 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido
de laurofilo, peracetato de terc.butilo, 2,5-dimetil-2,5-
-di(t-butilperoxi)hexino-3; 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilpe-
roxi)hexano y perbenzoato de terc.butilo, y compuestos
10 azoicos, por ejemplo azobis-isobutironitrilo y dimetilazo
di-isobutirato, siendo el más preferido el peróxido de
dicumilo.

El compuesto generador de radicales libres se-
leccionado en particular en cualquier caso dependerá de la
15 temperatura a la que haya de tener lugar la reacción de la
poliolefina con el silano. Así, por ejemplo, cuando la
reacción ha de llevarse a cabo a aproximadamente 190-200°C,
será adecuado el peróxido de dicumilo, que tiene una vi-
da media de aproximadamente 15 segundos a esta temperatu-
20 ra. Si la reacción de la mezcla ha de tener lugar a, por
ejemplo, 150°C, debería utilizarse un peróxido, p.ej. per-
óxido de benzofilo, que tenga una vida media apropiada a
esta temperatura. La proporción de compuesto generador de
radicales libres empleada variará un tanto con la natura
25 leza de la poliolefina y el grado de modificación desea-

410669



do en la poliolefina. Si bien debería utilizarse una cantidad suficiente del generador de radicales libres para obtener el grado deseado de modificación, la proporción no debería ser tal que diese lugar a que la reticulación convencional de la poliolefina por radicales libres se convirtiese en el mecanismo predominante. Por esta razón se prefiere emplear no más de aproximadamente 0,75 por ciento en peso del generador de radicales libres basado en el peso de la poliolefina. Puede utilizarse una proporción tan pequeña como 0,01 por ciento del generador de radicales libres, y ésta dará lugar a una cierta capacidad de reticulación en la poliolefina, pero para la mayoría de las aplicaciones se prefiere emplear de 0,05 a 0,2 por ciento en peso basado en el peso de la poliolefina.

De acuerdo con la etapa (A) del procedimiento de esta invención, la reacción entre la poliolefina y el silano se lleva a cabo a una temperatura superior a 140°C. La reacción puede realizarse empleando cualquier aparato adecuado. Sin embargo, es preferible llevar a cabo la reacción en condiciones en las que la poliolefina esté sometida a un trabajo mecánico. Por esta razón, la reacción se lleva a cabo preferiblemente, por ejemplo, en un extrusor, un mezclador interno Banbury o un molino de rodillos, con tal que el aparato de que se trate permita que



la poliolefina alcance la temperatura deseada. El tipo más preferido de aparato para uso en la producción de la poliolefina reticulable es aquél que comprende un extrusor adaptado para efectuar una acción de amasado o mezclado de su contenido. Un tal tipo de aparato es el que se conoce como Amasador Kc, que está adaptado para realizar el trabajo mecánico y el mezclado de las poliolefinas a temperaturas elevadas. Tal aparato incluye también generalmente una abertura de vacío, por la cual puede eliminarse cualquier silano que no haya reaccionado.

Los reactivos de poliolefina y silano pueden ponerse en contacto por cualquier medio conveniente. Por ejemplo, se puede introducir el silano líquido en el aparato en el que ha de tener lugar la reacción dispersado en la superficie de la poliolefina, o bien se puede dosificar directamente en el aparato. El compuesto generador de radicales libres puede introducirse también por la vía de la superficie de la poliolefina, o se puede añadir, en caso posible, en forma de una solución en el silano.

La reacción entre el silano y la poliolefina puede llevarse a cabo a cualquier temperatura comprendida entre 140°C y la temperatura de degradación de la poliolefina. La temperatura de reacción empleada en la práctica estará determinada normalmente por consideraciones del tipo de aparato en el que se realiza la reacción y,

410669

20



en caso apropiado, por la potencia de entrada al aparato. Cuando la poliolefina es polietileno, se prefiere llevar a cabo la reacción a temperaturas similares a las que se encuentran usualmente durante la producción del polietileno, es decir, desde aproximadamente 160 a 220°C, durante períodos de hasta 10 minutos.

5
10
Aun cuando se pueden emplear, si se desea, pequeñas cantidades de disolventes orgánicos para facilitar la adición del generador de radicales libres o del silano, lo mejor es, usualmente, llevar a cabo la reacción en masa, ya que esto evita tediosos procedimientos subsiguientes de separación de disolvente.

15
20
25
La reticulación de la poliolefina modificada con silano de acuerdo con la Etapa (B) del procedimiento de esta invención se efectúa exponiendo el producto de la Etapa (A), usualmente después de conformación por extrusión u otros procedimientos, a la humedad en presencia de un catalizador de condensación de silanol. La humedad presente en la atmósfera es usualmente suficiente para permitir que se produzca la reticulación, pero la velocidad de reticulación puede acelerarse, si se desea, mediante el empleo de una atmósfera humedecida artificialmente por inmersión en agua líquida y empleando opcionalmente temperaturas elevadas. Preferiblemente, la reticulación se efectúa a una temperatura superior a 50°C y más preferi-

410669



blemente exponiendo el producto de la Etapa (A) al vapor de agua a 100°C o temperatura superior.

5 Con tal que el producto de la reacción de la poli-
olefina y el silano se mantenga exento de humedad y/o
de materias que actúen como catalizador de condensación
de silanol, puede ser almacenado en forma sustancialmen-
te inalterada durante un período de tiempo considerable.
10 Dado que en muchos casos es difícil excluir totalmente
las trazas de humedad de la poliolefina, la preparación
de un producto que permanezca sustancialmente inaltera-
do durante un largo período de almacenamiento es usual-
mente posible sólo cuando los restos hidrolizables exis-
tentes en el silano son aquéllos que, como los radica-
les alcoxi, dan lugar a subproductos no catalíticos.
15 Cuando el silano contiene, por ejemplo, radicales aceto-
xi unidos por silicio, o incluso cantidades traza de áto-
mos de cloro unidos por silicio, los subproductos de áci-
do acético o ácido clorhídrico pueden causar la aparición
de una cierta reticulación a las temperaturas normales
20 del ambiente si no se ha excluido la humedad de la com-
posición.

Si es posible mantener la composición de la po-
liolefina en estado anhidro, la incorporación de un cata-
lizador de condensación de silanol por mezclado con an-
25 terioridad al almacenamiento puede dar lugar a un produc

410669

29



to de estabilidad satisfactoria. Análogamente, si no se desea un producto estable al almacenamiento, puede ser permisible el uso de un silano u otro aditivo que genere un catalizador de condensación de silanol in situ durante la hidrólisis, o incluso puede ser preferible. En general, sin embargo, se prefiere incorporar el catalizador de condensación de silanol al producto de la Etapa (A) solamente cuando se desea iniciar la reticulación de la poliolefina, por ejemplo, inmediatamente antes de transformar la poliolefina en el artículo acabado. De acuerdo con un método preferido de realización de esta invención, la composición de poliolefina reticulable se proporciona en forma de dos componentes separados, comprendiendo uno de los componentes la poliolefina que ha sido modificada de acuerdo con la Etapa (A) del procedimiento de esta invención, y comprendiendo el otro componente una composición obtenida por mezcla del catalizador de condensación de silanol con una poliolefina que no se haya modificado por reacción con el silano. Los dos componentes se pueden mezclar después en las proporciones deseadas para proporcionar una composición que sea reticulable en presencia de agua. Con el fin de obtener una poliolefina que tenga el grado máximo de capacidad de reticulación, la poliolefina sin modificar comprende preferiblemente no más de aproximadamente 10 por ciento

en peso de la cantidad total de poliolefina en la composición mixta. Por tanto cuando se prepara una poliolefina reticulable por esta técnica se prefiere emplear desde aproximadamente 1 a 10 por ciento en peso del componente catalizador de poliolefina sin modificar basado en el contenido total de poliolefina de la composición. Preferiblemente también, la poliolefina utilizada en el componente catalizador tiene un índice de fusión igual o aproximadamente igual al de la poliolefina modificada con silano con la que ha de mezclarse.

Una gran diversidad de materiales que se comportan como catalizadores de condensación de silanol se conocen en la técnica, y cualquiera de tales materiales puede ser empleado en el procedimiento de esta invención. Tales materiales incluyen, por ejemplo, carboxilatos metálicos tales como dilaurato de dibutilestano, acetato estannoso, octoato estannoso, naftenato de plomo, octoato de zinc, 2-etilhexoato de hierro y naftenato de cobalto, compuestos metalo-orgánicos tales como los ésteres y quelatos de titanio, por ejemplo titanato de tetrabutilo, titanato de tetranonilo y titanato de bis(acetilacetoni)-di-isopropilo, bases orgánicas tales como etilamina, hexilamina, dibutilamina y piperidina, y ácidos tales como los ácidos minerales y ácidos grasos. Los catalizadores preferidos son los compuestos orgánicos de es-



taño, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, y dioctoato de dibutilestaño.

5 Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas previamente en esta memoria, el catalizador de condensación de silanol se puede incorporar antes de, durante o a continuación de la reacción de la poliolefina y el silano. El catalizador puede añadirse como tal o generarse in situ bien sea por hidrólisis del silano o, por ejemplo, por la descomposición térmica de un material que libere
10 una amina u otro catalizador de condensación de silanol como producto de descomposición. Además de la presencia del catalizador de condensación de silanol o precursor del mismo, la poliolefina puede contener, si se desea, otros ingredientes, por ejemplo, cargas y pigmentos.

15 Las poliolefinas reticuladas producidas de acuerdo con esta invención se caracterizan por propiedades físicas que son semejantes a las obtenidas por métodos convencionales, esto es, por reticulación con peróxidos orgánicos. Por ejemplo, se ha preparado polietileno reticulado que tiene una resistencia extremadamente alta a la
20 fisuración por tensiones, una gran resistencia a los disolventes orgánicos y una resistencia a la tracción apreciable por encima de su punto de fusión cristalino. El procedimiento puede, por consiguiente, emplearse ventajosamente en cualquier aplicación en la que se desee un
25



grado de reticulación de la poliolefina, por ejemplo en la preparación de aislamientos eléctricos y de artículos moldeados o extruidos resistentes al calor tales como recipientes y conductos para líquidos calientes.

5 Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

EJEMPLO 1

10 100 partes en peso de un polietileno de alta densidad de calidad de moldeo por inyección, en gránulos (calidad 65-045 MB) que tenía un índice de fusión de 3,8 g /10 minutos y una densidad nominal de 0,965 g/cm³ se recubrieron por volteo en tambor con 3 partes en peso de viniltriétoxisilano en el que se habían disuelto 0,12 partes de peróxido de dicumilo, hasta que se hubo absorbido la totalidad del líquido. Se extruyó luego la composición
15 utilizando un Amasador Ko PR 46 Buss del que se había quitado el segundo tambor, y en las condiciones siguientes,

Temperatura del tornillo	182°C
Temperatura de la zona 1 del tambor	180°C
Temperatura de la zona 2 del tambor	184°C
20 Velocidad del tornillo	31 r.p.m.
Producción	5,90 kg

por hora.

El tiempo de permanencia del polietileno en la máquina era aproximadamente de 1,5 a 2,5 minutos.

25 El producto extruido (C) se recogió en forma de

410669

29



5 masas rugosas, y se granuló después. Se encontró que tenía un índice de fusión de 0,93 g/10 minutos. La extracción del producto en tolueno seco a reflujo y el análisis del extracto frío por cromatografía en fase de vapor indicaron que el 88,5% en peso del viniltriétoxissilano había reaccionado con el polietileno.

10 Una segunda composición (D) se preparó luego análogamente empleando 100 partes del polietileno (calidad 65-045 MB), 1 parte de dilaurato de dibutilestaño y 0,12 partes de peróxido de dicumilo. La extrusión y la granulación permitieron obtener un producto que tenía un índice de fusión de 0,85 g/10 minutos.

15 Se mezclaron 95 partes en peso de (C) y 5 partes en peso de (D) volteando en tambor durante 20 minutos para dar una composición de reticulación. Esta composición se extruyó utilizando el Amasador Ko Buss y empleando las condiciones arriba indicadas. El producto tenía un índice de fusión de 0,57 g/10 minutos, y no contenía proporción alguna de gel insoluble. Con el fin de ensayar el carácter crítico de las condiciones de fabricación, se interrumpió el funcionamiento del extrusor (lleno de polímero) durante 30 minutos. Cuando se puso de nuevo en marcha el extrusor, se obtuvo inmediatamente un producto extruido que tenía un índice de fusión de 0,37 g/10 minutos, y que no contenía nada de gel insoluble.



La composición reticulable obtenida por mezcla
do de (C) y (D) en las proporciones arriba especificadas
se moldeó en hojas de 3,18 y 1,52 mm de espesor, las cua
les se reticularon después por exposición a vapor de agua
5 a 100°C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo,
la proporción de gel insoluble (determinada por calenta-
miento a reflujo en xileno durante 20 horas) fue de 68%.

Se ensayaron muestras de las hojas reticuladas
en lo referente a resistencia a la fisuración por tensio
10 nes ambientales de acuerdo con ASTM D 1693-59T (en Ige-
pal a 50°C). No se observó fallo alguno al cabo de 5000
horas, mientras que un polietileno sin reticular (índice
de fusión 0,90 g/10 minutos, y densidad 0,960 g/cm³), fa
lló después de 24 horas.

15 Cuando se ensayó en lo referente a resistencia
a la tracción por encima de su punto de fusión cristali-
no (a 160°C) con una velocidad de deformación de 12,5
cm/min., se obtuvieron los resultados siguientes para el
material reticulado:

20 Carga unitaria de tracción para 100% de
alargamiento = 30,9 kg/cm²
Carga unitaria de tracción en el punto
de rotura = 41,5 kg/cm²
Alargamiento en el punto de rotura = 210%
25 La composición reticulable se moldeó satisfacto-

410669



riamente por soplado para producir frascos de 30 g de peso que tenían una capacidad de 284,1 cm³.

EJEMPLO 2

5 100 partes en peso de gránulos de polietileno de alta densidad (58045 MB) que tenía un índice de fusión nominal de 4,5 g/10 minutos y una densidad de 0,958 g/cm³ se revistieron por volteo en tambor con 2 partes en peso de viniltrietoxisilano y 0,10 partes en peso de peróxido de dicumilo.

10 Esta composición se extruyó después en un Amasador Ko Buss PR 46 con el extrusor de cruceta quitado y empleando las condiciones siguientes:

15	Temperatura del tornillo	185°C
	Temperatura de la zona 1 del tambor	182°C
	Temperatura de la zona 2 del tambor	189°C
	Producción	3,13 kg/hora.

20 El producto extruido tenía un índice de fusión de 1,0 g/10 minutos, y su análisis demostró que había reaccionado el 91,5% en peso del viniltrietoxisilano. El polímero producido se convirtió en el estado reticulado cuando se mezcló con 0,2% en peso de dilaurato de dibutilestaño, se moldeó en una hoja de 1,78 mm de espesor y la hoja se expuso al vapor de agua a 100°C durante 48 horas.



EJEMPLO 3

Se preparó una composición de polietileno reti-
culable empleando el procedimiento de fabricación del Ejem-
plo 2 en conexión con 100 partes en peso de polietileno
5 (50120 MB), 3 partes de viniltriétoxissilano y 0,17 partes
de peróxido de dicumilo. Las condiciones de tratamiento
en el Amasador Ko Buss fueron:

	Tornillo	= Neutro
	Temperatura de la zona 1 del tambor	= 185°C
10	Temperatura de la zona 2 del tambor	= 186°C
	Temperatura del tambor en la zona	
	de la matriz	= 190°C
	Producción	= 4,76 Kg/hora.

15 El producto extruido se cortó en piezas a la
salida del Amasador y las piezas se enfriaron por inmer-
sión momentánea (aproximadamente durante 2 segundos) en
agua.

20 El producto extruido recuperado no contenía pro-
porción alguna de gel y tenía un índice de fusión de 1,3.
Cuando se mezcló con 0,2% en peso de dilaurato de dibuti-
lestaño y se expuso en forma de planchas de 1,59 mm de
espesor al vapor de agua a 100°C durante 48 horas se ob-
tuvo un producto que tenía un contenido de gel de 65,6%.

EJEMPLO 4

25 Se preparó una composición de polietileno reti-

410669



culable utilizando el procedimiento del Ejemplo 2 con un polietileno de baja densidad (25200 MA), 2 partes de viniltrimetoxisilano, 0,15 partes de peróxido de dicumilo y con las condiciones siguientes en el Amasador Ko:

5	Temperatura de la zona 1 del tambor	182°C
	Temperatura de la zona 2 del tambor	184°C
	Temperatura del extrusor de cruceta [Ⓜ]	185°C
	[Ⓜ] no adaptado en el Ejemplo 2	

Se prepararon también dos cargas de catalizador (A) y (B) por mezclado y extrusión de 100 partes de polietileno 25200 MA, 0,15 partes de peróxido de dicumilo y 2,5 partes de dilaurato de dibutilestaño en un caso, y 100 partes de 25200 MA, 0,15 partes de peróxido de dicumilo y 2,5 de diacetato de dibutilestaño en el otro. Se prepararon luego dos composiciones por mezclado de 98 partes del polímero modificado con silano y 2 partes de la composición de catalizador (A) en uno de los casos y de la composición (B) en el otro. Ambas composiciones se reticularon por exposición al vapor de agua a 100°C durante 24 horas.

EJEMPLO 5

Quando se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 empleando vinilmetildimetoxisilano en lugar de viniltrimetoxisilano, se obtuvieron resultados análogos.

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1.ª.- Un procedimiento para efectuar la reticulación de una poliolefina, que comprende: (A) hacer reaccionar una poliolefina que es polietileno o un copolímero de etileno con una menor proporción de propileno y/o butileno, con un silano de la fórmula general RR^1SiY_2 (en la cual R representa un radical hidrocarbonado o hidrocarbonoxi olefínicamente insaturado monovalente, cada Y representa un radical orgánico hidrolizable y R^1 representa un radical R, un radical metilo o un radical Y) en presencia de un compuesto capaz de generar lugares de radicales libres en la poliolefina, llevándose a cabo dicha reacción a una temperatura superior a 140°C y teniendo dicho compuesto generador de radicales libres una vida media a la temperatura de reacción menor de 6 minutos; y (B) exponer subsiguientemente el producto de (A) a la

15

20

25

23.1.73

410669

29



humedad en presencia de un catalizador de condensación de silanol.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que la poliolefina tiene un índice de fusión de al menos 2,0 g/10 minutos, determinado de acuerdo con el Método 105C de la Especificación Normalizada Británica Núm. 2782 (1965).

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó la reivindicación 2ª en el cual la Etapa (B) se efectúa por la acción de vapor de agua a 100°C o por encima de dicha temperatura.

15 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la Etapa (A) se lleva a cabo a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde 160 a 220°C.

20 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho compuesto generador de radicales libres tiene una vida media menor de 1 minuto a la temperatura de reacción indicada.

25 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicho compuesto generador de radicales libres se emplea en una proporción comprendida entre 0,05 y 0,2 por ciento basado en el peso de la poliolefina.



7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la Etapa (A) se realiza en condiciones en las que la poliolefina está sometida a trabajo mecánico.

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª en el que la Etapa (A) se lleva a cabo en un extrusor adaptado para efectuar una acción de amasado o mezclado sobre su contenido.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el silano es vinil-trietoxisilano o vinil-trimetoxisilano.

15 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador de condensación de silanol es un compuesto orgánico de estaño.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª en el que el compuesto orgánico de estaño es dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño o dioctoato de dibutilestaño.

20 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que después de la Etapa (A), el producto de aquélla se mezcla con dicho catalizador de condensación de silanol y después de ello se transforma en un artículo conformado antes de llevar a cabo la etapa (B).

25

410669

29 E



13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 12ª en el que el catalizador de condensación de
silanol se incorpora al producto de la etapa (A) en forma
de una mezcla con una poliolefina que no ha sido modifi-
cada por reacción con el silano.

5

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 13ª en el que el catalizador de condensación de
silanol se emplea en mezcla con una poliolefina que tie-
ne un índice de fusión sustancialmente igual al del pro-
ducto obtenido en la Etapa (A).

10

15ª.- Un procedimiento para la producción de una
poliolefina reticulada que es polietileno o un copolímero
de etileno con una proporción molar menor de propileno
y/o butileno, que comprende exponer a la acción de la hu-
medad una poliolefina que se ha modificado como se espe-
cifica en la Etapa (A) de cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, en presencia de un catalizador de con-
densación de silanol.

15

16ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA EFECTUAR LA RETICU-
LACION DE UNA POLIOLEFINA.

20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

25

Madrid,

29 ENE. 1973

P.A.

Alberto de Elizaburu
Per Pocat

23.1.73 C.M.H.

- 24 -