



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 299**

51 Int. Cl.:
C08K 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08773963 .7**

96 Fecha de presentación : **10.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2064280**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Composición de polímero insaturado.**

30 Prioridad: **12.07.2007 EP 07112305**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.07.2011

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

72 Inventor/es: **Smedberg, Annika;**
Gustafsson, Bill y
Nilsson, Daniel

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 299 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polímero insaturado

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una composición de polímero insaturado que comprende un agente generador de radicales libres, un procedimiento para modificar dicha composición de polímero insaturado (por ejemplo, para reticularlo), a composiciones de polímero modificadas, preferiblemente composiciones de polímero reticuladas, a un artículo, preferiblemente alambre o cable, que comprende dicha composición de polímero, por ejemplo, composición de polímero modificado, a un procedimiento para preparar un artículo, preferiblemente un alambre o cable y al uso de dicha composición de polímero en una o más capas de un alambre o cable.

Técnica anterior

Se conoce el uso de agentes generadores de radicales libres para modificar un producto, tal como una composición de polímero por medio de una reacción radical.

15 Se usan agentes de radicales libres, por ejemplo, para iniciar (a) el reticulado en un polímero, entre otros principalmente una formación de reticulados interpoliméricos (puentes) mediante reacción radical, (b) la inserción en un polímero, es decir, la introducción de compuestos a una cadena polimérica (al esqueleto y/o cadenas laterales) mediante reacción radical, y (c) reducción de viscosidad en un polímero, es decir, modificación de índice de fusión (MFR) de un polímero por reacción radical. Estas modificaciones poliméricas se conocen bien en la técnica.

20 Cuando se añade a una composición de polímero, los agentes generadores de radicales libres actúan generando radicales, típicamente descomponiendo a radicales, bajo condiciones que permiten la formación radical. Los radicales descompuestos inician reacciones radicales adicionales en una composición de polímero. Los productos de descomposición resultantes del agente generador de radicales libres son típicamente un resultado de diversas reacciones de los productos de descomposición de la reacción de formación radical inicial. Dichos productos de descomposición resultantes típicamente permanecen en el polímero modificado y pueden incluir productos de descomposición indeseados, perjudiciales.

30 Los peróxidos son agentes generadores de radicales libres muy comunes usados, entre otras, en la industria del polímero para dichas modificaciones de polímero. Los productos de descomposición resultantes de peróxidos pueden incluir subproductos volátiles. Por ejemplo, dicumilperóxido, que es un peróxido usado normalmente en el campo de polímeros, se descompone entre otros a metano, acetofenona y alcohol de cumilo durante la etapa de formación radical, por ejemplo, durante una etapa de reticulado. El metano gaseoso formado (CH_4) es inflamable, explosivo y volátil y así, un riesgo en una ambiente de trabajo.

35 En aplicaciones de alambre y cable, un cable típico comprende al menos un conductor rodeado por una o más capas de materiales poliméricos. En algunos cables eléctricos, incluyendo cables de medio voltaje (MV), alto voltaje (HV) y extra-alto voltaje (EHV), dicho conductor está rodeado por varias capas que incluyen una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden. Los cables se producen normalmente extruyendo las capas en un conductor. Una o más de dichas capas se reticulan entonces típicamente para mejorar, entre otras, la resistencia de deformación a temperaturas elevadas, además de resistencia mecánica y/o resistencia química, de la(s) capa(s) del cable. El agente generador de radicales libres, tal como un peróxido, se incorpora típicamente al material de capa antes de la extrusión de la(s) capa(s) en un conductor. Después de la formación del cable en capas, el cable se somete entonces a una etapa de reticulado para iniciar la formación de radicales y así la reacción de reticulado.

45 Los productos de descomposición del agente formador de radicales libres permanecen capturados mayoritariamente en la capa de cable después del reticulado. Esto provoca problemas en vista el procedimiento de fabricación de cable además de en la vista de la calidad del cable final.

50 Por consiguiente, después del reticulado el cable debe enfriarse con gran cuidado para evitar que los productos de descomposición volátiles gaseosos como metano formen huecos en la capa de polímero. Estos huecos tienen típicamente un diámetro promedio de entre 10 a 100 μm . Pueden tener lugar descargas parciales en dichos huecos en un cable que se somete a un campo eléctrico y reducir así la resistencia eléctrica del cable.

55 Los cables eléctricos MV, HV y EHV deben tener alta calidad de capa en términos de seguridad durante la instalación y en el uso final de los mismos. En el servicio, los productos de descomposición volátiles en un cable que resultan de una etapa de reticulado pueden crear una presión de gas y provocar así defectos en el recubrimiento y en las uniones. Por ejemplo, cuando un cable se equipa con una barrera metálica,

entonces los productos gaseosos pueden ejercer una presión, especialmente en las uniones y terminaciones, pudiendo darse así un fallo del sistema.

5 Por las razones anteriores, los productos de descomposición volátiles, tal como metano, por ejemplo, donde se usa dicumilperóxido, se reducen convencionalmente a un mínimo o se eliminan después de la etapa de reticulado y enfriamiento. Dicha etapa de eliminación se conoce generalmente como una etapa de desgasificado.

10 La etapa de desgasificado es consumidora de tiempo y energía y es así una operación costosa en un procedimiento de fabricación de cable. El desgasificado requiere grandes cámaras calientes que deben estar bien ventiladas para evitar la acumulación de, por ejemplo, metano y etano inflamable. El cable, típicamente enrollado en tambores de cable, se desgasifica normalmente a temperatura elevada en el intervalo de 50-80°C, por ejemplo 60-70°C, durante largos periodos de tiempo. A estas temperaturas, sin embargo, puede darse la expansión térmica y el suavizado del aislamiento y llevar a deformación indebida de las capas de cable formadas dando por resultado directamente fallos del cable. El desgasificado de cables MV, HV y EHV con alto peso de cable necesita así llevarse a cabo a menudo a temperaturas reducidas.

15 Por consiguiente, hay una necesidad de encontrar nuevas soluciones para superar los problemas de la técnica anterior.

20 El experto está además apuntando a agentes de reticulado que son excelentes reticuladores. Esta invención afecta a polímeros insaturados (definidos adicionalmente debajo) y el exitoso reticulado de dichos polímeros se hace más complejo por la presencia de grupos insaturados, entre otros, en las cadenas laterales del polímero. Los actuales inventores han encontrado peróxidos que no solo minimizan la formación de productos de descomposición volátiles, sino que son también excelentes reticuladores para los polímeros insaturados que son el tema de esta invención.

Objetos de la invención

25 Uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un procedimiento alternativo para modificar una composición de polímero usando un agente generador de radicales libres con propiedades superiores.

30 Un objeto adicional de la invención es proporcionar una composición de polímero que muestre excelentes propiedades, tales como alta calidad, útil para muchas aplicaciones finales de polímeros, entre otras, para aplicaciones de alambre y cable.

Otro objeto de la invención es proporcionar un artículo producido a partir de dicha composición de polímero, tal como un cable que comprende una o más capas que comprenden dicha composición de polímero, cuyo artículo tienen propiedades altamente ventajosas, tal como alta calidad y propiedades de procesamiento superiores.

35 Un objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento para producir un artículo usando dicha composición de polímero, preferiblemente un cable, como se define arriba, cuyo procedimiento permite la preparación de productos de alta calidad con menor tiempo de producción y/o menor consumo de energía.

La invención y objetos adicionales de la misma se describen y se definen en detalle debajo.

40 Descripción de la invención

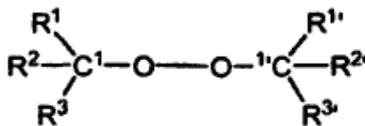
Los objetos de la invención se resuelven mediante las composiciones de polímero, composiciones de polímero modificadas, productos finales y procedimientos como se define debajo y en las reivindicaciones.

Composiciones de polímero de la invención

Visto desde un aspecto, la invención proporciona una composición de polímero que comprende

- 45 A) un polímero insaturado, y
B) un compuesto generador de radicales libres

- en donde el agente formador de radicales libres es un compuesto de fórmula (I)



- R^1 y $R^{1'}$ son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, o hidrocarbilo aromático sustituido o no sustituido;
- 5 - en donde cada uno de dichos hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados, sustituidos o no sustituidos o hidrocarbilos aromáticos comprende opcionalmente uno o más heteroátomos;
- en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido incluido, preferiblemente se selecciona de, (i) hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados de cadena lineal o ramificada, (ii) hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados de cadena lineal o ramificada que tienen hidrocarbilos cíclicos saturados o parcialmente insaturados y (iii) hidrocarbilos cíclicos saturados o
- 10 parcialmente insaturados;
- en donde cada uno de dichos hidrocarbilos aromáticos y dichos hidrocarbilos cíclicos saturados o parcialmente insaturados, es independientemente un sistema anular monocíclico o multicíclico; y
- en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado sustituido o hidrocarbilo aromático sustituido comprende independientemente 1 a 4 sustituyentes seleccionados de un grupo funcional, un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene un grupo funcional, o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional;
- 15 - R^2 , $R^{2'}$, R^3 y $R^{3'}$ son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, o hidrocarbilo aromático sustituido o no sustituido;
- en donde cada uno de dichos hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados, sustituidos o no sustituidos, o hidrocarbilo aromático comprende opcionalmente uno o más heteroátomos;
- 20 - en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, incluye (i) hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados de cadena lineal o ramificada, (ii) hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados de cadena lineal o ramificada que tienen hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado y (iii) hidrocarbilos cíclicos saturados o parcialmente insaturados;
- 25 - en donde cada uno de dichos hidrocarbilos aromáticos y dicho hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado es independientemente un sistema anular monocíclico o multicíclico; y
- en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado sustituido o hidrocarbilo aromático sustituido comprende independientemente 1 a 4 sustituyentes seleccionados de un grupo funcional o un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturados que tiene opcionalmente un grupo funcional o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; o
- 30 - R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unido forman un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos de C, preferiblemente 5-12 átomos de C; un resto heteroanular saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos anulares que comprenden 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 heteroátomos, seleccionados de O, N, P, S o Si; o un resto anular aromático no sustituido o sustituido de 3 a 14 átomos de C, preferiblemente de 5-12 átomos de C, comprendiendo opcionalmente 1 a 4 heteroátomos;
- 35 - en donde dicho sistema anular carbocíclico, heteroanular o anular aromático se condensa opcionalmente con otro sistema anular opcionalmente sustituido que tiene 4 a 14 átomos anulares; y
- en donde dicho sistema anular carbocíclico sustituido, heteroanular o anular aromático comprende 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de un grupo funcional, o un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional, un hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; o
- 40 - $R^{2'}$ y $R^{3'}$ junto con el átomo de carbono ($C^{1'}$) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos de C, preferiblemente de 5-12 átomos de C; un resto heteroanular saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos anulares que comprende 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 heteroátomos, seleccionados de O, N, P, S o Si; o resto anular aromático no sustituido o sustituido de 3 a 14 átomos de C, preferiblemente resto de 5 a 12 átomos de C; que comprende opcionalmente 1 a 4 heteroátomos;
- 45

- en donde dicho sistema anular carbocíclico, heteroanular o anular aromático se condensa opcionalmente con otro sistema anular opcionalmente sustituido que tiene 4 a 14 átomos anulares; y

5 - en donde dicho sistema anular carbocíclico sustituido, heteroanular o anular aromático comprende 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de un grupo funcional o un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; o

10 - R^2 y R^2 forman juntos un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, bivalente, que contiene opcionalmente 1 a 4 heteroátomos, en donde R^2 está unido a C^1 y R^2 a C^1 , respectivamente, formando junto con $-C^1-O-C^1-$ un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, de 3 a 14 átomos de C, preferiblemente resto de 5-12 átomos de C, que comprende opcionalmente, además de dichos al menos dos átomos O, 1 a 4 heteroátomos adicionales; en donde dicho sistema anular carbocíclico o heteroanular se condensa opcionalmente con otro sistema anular que tiene 4-14 átomos anulares;

y derivados funcionales de los mismos;

15 - con la condición de que al menos dos de R^1 , R^2 y R^3 , y al menos dos de R^1 , R^2 y R^3 , respectivamente, sean distintos de H o metilo.

En una realización preferida de la invención, la composición de polímero comprende

A) un polímero insaturado, y

B) un compuesto generador de radicales libres

20 - en donde la composición de polímero contiene dobles enlaces carbono-carbono en una cantidad de al menos 0,05 o más, por ejemplo, 0,1 o más, más preferiblemente de 0,2 o más, y lo más preferiblemente más que 0,37 dobles enlaces de carbono-carbono/1000 átomos de carbono, y

- en donde el agente formador de radicales libres (B) es un compuesto de fórmula (I) como se describe anteriormente.

25 En una realización preferida adicionalmente, la invención proporciona una composición de polímero que comprende:

A) un polímero insaturado, y

B) un compuesto generador de radicales libres

30 - en donde el polímero insaturado (A) contiene dobles enlaces carbono-carbono en una cantidad de 0,05 o más, por ejemplo, 0,1 o más, más preferiblemente de 0,2 o más, y lo más preferiblemente más de 0,37 dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, y

- en donde el agente formador de radicales libres es un compuesto de fórmula (I) como se define anteriormente.

35 La composición de polímero de la invención comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y por lo tanto puede comprender opcionalmente dos o más compuestos de fórmula (I) que son diferentes. También pueden comprender uno o más agentes generadores de radicales libres diferentes.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una composición de polímero modificado en que la composición de polímero como se define anteriormente se reticula iniciando una reacción radical en la composición de polímero.

40 Las realizaciones preferibles y subgrupos de la composición de polímero de la invención, los componentes de los mismos y sus modificaciones, es decir, al menos el método de reticulado, se describen debajo de forma general para la invención y pueden combinarse en cualquier combinación.

Composición de polímero

45 La composición de polímero de la invención comprende un polímero insaturado (A). La expresión "Composición de Polímero" se usa en este documento para indicar la composición de polímero de la invención. En una primera realización, la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono (abreviado a C-C) se mide en base a la cantidad total de dobles enlaces C-C presentes en la Composición de Polímero como un todo. Es evidente que al menos el polímero insaturado contiene dichos dobles enlaces C-C que contribuyen a la cantidad total de dobles enlaces C-C. La Composición de Polímero puede comprender opcionalmente

50 componente(s) adicional(es) que contiene(n) dichos dobles enlaces C-C que además contribuyen entonces a la cantidad total de dichos dobles enlaces C-C. En la primera realización por lo tanto, el contenido

en dobles enlaces C-C se mide así en la composición como un todo no solo en el componente de polímero insaturado (A) del mismo.

5 Los dobles enlaces carbono-carbono de la Composición de Polímero se originan preferiblemente a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno o grupos *trans*-vinileno, o a partir de una mezcla de los mismos, que están presentes en dicha Composición de Polímero. La Composición de Polímero no contiene necesariamente todos los tipos de dobles enlaces mencionados anteriormente. Sin embargo, si lo hace, todos contribuyen a la "cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono" como se define arriba y debajo. El método de determinación para calcular las cantidades de los enlaces carbono-carbono en las definiciones de arriba y abajo se describe en "Métodos de Determinación".

10 Los subgrupos preferibles definidos debajo, características adicionales, tales como propiedades adicionales o intervalos de las mismas, y realizaciones preferibles se aplican generalmente a dicha Composición de Polímero, a aplicaciones finales y a cualquier procedimiento de las mismas, y pueden combinarse en cualquier combinación.

15 La Composición de Polímero contiene preferiblemente dobles enlaces carbono-carbono en una cantidad de al menos 0,05 o más, por ejemplo, 0,1 o más, más preferiblemente de 0,2 o más, y lo más preferiblemente más que 0,37 dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, por ejemplo al menos 0,6/1000 átomos de carbono, o preferiblemente al menos 0,8/1000 átomos de carbono. El límite superior de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono presentes en la Composición de Polímero no está limitada y puede ser preferiblemente de menos que 5,0/1000 átomos de carbono, preferiblemente menos que 3,0/1000 átomos de carbono, o más preferiblemente menos que 2,5/1000 carbonos, o de hasta 2,0/1000 átomos de carbono.

La Composición de Polímero comprende preferiblemente al menos grupos vinilo como dichos dobles enlaces carbono-carbono, cuyos grupos vinilo se originan preferiblemente a partir de

- i) un co-monómero poli-insaturado,
- 25 ii) un agente de transferencia de cadena,
- iii) un compuesto insaturado de bajo peso molecular que es, por ejemplo, un compuesto conocido como un reforzador de reticulado o un retardador de quemadura; o
- iv) cualquier mezcla de los mismos.

30 En general, "grupo vinilo" significa en este documento un resto $\text{CH}_2=\text{CH}-$ que puede estar presente en cualquiera del i) a iv) anterior.

Los i) co-monómeros poli-insaturados y ii) agentes de transferencia de cadena se describirán debajo en relación al polímero insaturado de la Composición de Polímero. El iii) compuesto insaturado de bajo peso molecular puede añadirse en la Composición de Polímero. El iii) compuesto insaturado de bajo peso molecular es preferiblemente un reforzador de reticulado que es un compuesto que contiene al menos 1, preferiblemente al menos 2, grupos insaturados, tales como un compuesto alifático o aromático, un éster, un éter, o una cetona, que contiene al menos 1, preferiblemente al menos 2, grupo(s) insaturado(s), tales como un cianurato, un isocianurato, un fosfato, un ortoformiato, un éter alifático o aromático, o un éster de alilo de ácido benceno-tricarboxílico. Ejemplos de ésteres, éteres y cetonas, son compuestos seleccionados de grupos generales de diacrilatos, triacrilatos, tetraacrilatos, trialilcianurato, trialilisocianurato, 3,9-divinil-2,4,8,10-tetra-oxaspiro[5,5]-undecano (DVS) o trialil-trimelitato (TATM), o cualquier mezcla de los mismos. El reforzador de reticulado puede añadirse en una cantidad de menos que 2,0% en peso, preferiblemente de menos que 1,5% en peso, más preferiblemente de menos que 1,0% en peso, y el límite inferior del mismo es típicamente al menos 0,05% en peso, preferiblemente de al menos 0,1% en peso, en base al peso de la composición de polímero.

45 Los retardadores de quemadura (SR) (descritos adicionalmente debajo) como dicho iii) componente insaturado de bajo peso molecular, pueden además contribuir a la cantidad total de dobles enlaces C-C en la composición de polímero. Retardadores de quemadura adecuados incluyen por ejemplo, dímeros insaturados de monómeros alfa-metilalqueno aromáticos, tal como 2,4-di-fenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno sustituido o no sustituido, derivados de quinona, derivados de hidroquinona, ésteres y éteres que contienen vinilo monofuncional, o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el retardador de quemadura se selecciona de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno sustituido o no sustituido, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la cantidad de retardador de quemadura está en el intervalo de 0,005 a 2,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 1,5% en peso, en base al peso de la Composición de Polímero. Intervalos preferidos adicionales son, por ejemplo, de 0,01 a 0,8% en peso, 0,03 a 0,75% en peso, 0,05 a 0,70% en peso, o 0,05 a 0,60% en peso, en base al peso de la Composición de Polímero.

En una realización preferible, los dobles enlaces C-C presentes en la Composición de Polímero incluyen grupos vinilo y la cantidad total de dichos grupos vinilo es, en el orden de preferencia dado, de al menos

0,05 o más, por ejemplo, 0,1/1000 átomos de carbono, preferiblemente 0,2/1000 átomos de carbono, 0,3/1000 átomos de carbono, al menos 0,4/1000 átomos de carbono. En realizaciones donde se desea mayor contenido en vinilo, los siguientes intervalos son preferibles en el orden de preferencia dado, al menos 0,5/1000 átomos de carbono, al menos 0,6/1000 átomos de carbono, o de al menos 0,7/1000 átomos de carbono. El límite superior de dichos grupos vinilo es como se define arriba para dobles enlaces carbono-carbono. Por consiguiente, la cantidad total de los grupos vinilo, si están presentes, contribuye a la cantidad total de dobles enlaces C-C presentes en la Composición de Polímero. Cuando la Composición de Polímero contiene grupos vinilo de una o más de las fuentes (i) a (iv) como se definen arriba, entonces la cantidad total de grupos vinilo es la suma de grupos vinilo que se acumulan de cada una de una o más fuentes (i) a (iv) presentes en la Composición de Polímero.

Preferiblemente, el polímero insaturado de la Composición de Polímero de la invención es un copolímero y comprende al menos grupos vinilo que se originan a partir de un co-monómero poli-insaturado.

En una realización preferible adicional, el MFR₂ de la Composición de Polímero es de 0,01 a 50 g/10 min, más preferiblemente es de 0,1 a 20 g/10 min, y lo más preferiblemente es de 0,2 a 10 g/10 min.

La Composición de Polímero es preferiblemente reticulable y es altamente adecuada para producir artículos reticulables, preferiblemente una o más capas reticulables de un cable, que se reticulan posteriormente.

“Reticulable” es una expresión bien conocida y significa que la Composición de Poliolefina puede reticularse, por ejemplo, por medio de formación de radicales, para formar puentes, entre otros, entre las cadenas de polímero.

El compuesto generador de radicales libres de la fórmula (I) se usa preferiblemente como un agente de reticulado y es capaz de generar radicales que pueden iniciar una reacción de reticulado.

La Composición de Polímero puede contener además aditivo(s) adicional(es). Dicho(s) aditivo(s) adicional(es) incluye(n):

- El(los) reforzador(es) de reticulado mencionado(s) arriba, que incluye(n) el(los) compuesto(s) específico(s) dado(s), que puede(n) contribuir a la eficacia del reticulado y/o a la cantidad total de dobles enlaces C-C.

- Preferiblemente uno o más retardadores de quemadura (SR) que se definen en este documento por ser compuestos que reducen la formación de quemaduras durante la extrusión de una composición de polímero, a temperaturas de extrusión típicas usadas, si se compara con la misma composición de polímero extruida sin dicho compuesto. Como se menciona arriba, los retardadores de quemadura pueden contribuir además a la cantidad total de dobles enlaces C-C en la composición de polímero. Los SR preferidos y las cantidades útiles de SR son como se dan más arriba.

- Aditivo(s) adicional(es), tal(es) como antioxidante(s), estabilizador(es), y/o auxiliar(es) de procesado.

Como un antioxidante, pueden mencionarse fenol(es) estéricamente impedido(s) o semi-impedido(s), amina(s) aromática(s), amina(s) alifática(s) estéricamente impedida(s), fosfato(s) orgánico(s), tiocompuesto(s), y mezclas de los mismos. Como aditivo(s) adicional(es), pueden mencionarse aditivo(s) retardante(s) de llama, aditivo(s) retardante(s) de agua libre, limpiador(es) ácido(s), carga(s) inorgánica(s) y estabilizador(es) de voltaje.

La Composición de Polímero puede comprender adicionalmente componente(s) de polímero adicional(es) que incluye(n) polímero(s) insaturado(s) adicional(es) que son diferentes de al menos un polímero insaturado (componente A), y polímero(s) que no están insaturados.

En una realización preferida, la Composición de Polímero no contiene componentes de polímero adicionales, es decir, consiste en el al menos un polímero insaturado como el único componente de polímero. Sin embargo, se tiene que entender en este documento que la Composición de Polímero puede comprender componentes adicionales tales como aditivos anteriores que pueden añadirse en una mezcla con un polímero de transporte, por ejemplo, en la llamada carga maestra.

La Composición de Polímero puede proporcionarse en forma de un polvo o bolitas de cualquier forma y tamaño, incluyendo gránulos. Las bolitas pueden producirse, por ejemplo, después de la polimerización del polímero insaturado, en una manera bien conocida, usando el equipo de formación de bolitas convencional, tal como un extrusor de formación de bolitas. Preferiblemente, la Composición de Polímero se proporciona en forma de bolitas.

Preferiblemente, la Composición de Polímero comprende, más preferiblemente consiste en, el A) polímero insaturado y el B) compuesto de fórmula (I), opcionalmente junto con aditivo(s) adicional(es), y está en forma de bolitas.

Compuesto de fórmula (I) como un agente generador de radicales libres (B)

En una realización preferida el compuesto de fórmula (I) no es difenilciclohexilperóxido.

En una realización preferida adicional, los compuestos de la invención están sujetos a la condición de que cuando R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un resto anillo carbocíclico de 3 a 14 átomos de C como se define arriba, y R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman el resto de anillo carbocíclico de 3 a 14 átomos de C como se define arriba, entonces R^1 o R^1 no puede ser un hidrocarbilo aromático como se define.

El uso de los compuestos de fórmula (I) asegura que una cantidad reducida de unos productos de descomposición volátiles se forma durante cualquier reacción de reticulado en comparación con la técnica anterior. Se cree además que los compuestos de fórmula (I) son ideales para el reticulado de polímeros insaturados.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (I) como se define arriba da por resultado un contenido de CH_4 de menos que 300 ppm (peso), preferiblemente de menos que 200 ppm (peso), preferiblemente menos que 100 ppm (peso), más preferiblemente está sin CH_4 como producto de descomposición del mismo, durante un procedimiento industrial para generar radicales libres, por ejemplo, durante una etapa de modificación de una composición de polímero.

Generalmente, en las definiciones de arriba y debajo, los valores dados en ppm para metano y/u otro contenido volátil, se determinan por cromatografía de gases a partir de la composición de polímero reticulado obtenido tal como o a partir de una capa de cable reticulado, dependiendo de la definición, según un método como se describe debajo como "protocolo de análisis GC". Por consiguiente, el metano producido u otro contenido volátil puede determinarse igualmente a partir de una composición de polímero reticulado tal como o a partir de un artículo manufacturado reticulado del mismo, como se desee, consistiendo cada uno en la composición de polímero de la invención. La muestra bajo ensayo se reticula usando el agente generador de radicales libres de ensayo en una cantidad tal que da por resultado un grado de reticulado expresado como contenido en gel de 50%, y preferiblemente contenido en gel de al menos 50%. El contenido en gel (%) se mide según la norma ASTM D2765-01, Método A o B (dependiendo de la naturaleza de la muestra). Dicha muestra reticulada se usa entonces para preparar la muestra para la medida de contenido volátil de protocolo de análisis de GC.

Sin estar limitados a cualquier teoría, los términos "un(os) producto(s) de descomposición del mismo" o "un producto de descomposición de una etapa generadora de radicales libres", etc., como se usan arriba y debajo, significan en este documento un(os) sub-producto(s) formados durante una etapa generadora de radicales libres, por ejemplo, etapa de reticulado, y posiblemente además durante la etapa de enfriamiento, por iniciación del agente generador de radicales libres, como se sabe bien en la técnica. Como un ejemplo, el metano puede ser un producto de descomposición que es un producto de descomposición indeseado de la invención. Los productos de descomposición adicionales se especifican debajo, lo que puede no desearse en diversas realizaciones de la invención.

Los compuestos de fórmula (I) están preferiblemente sin CH_4 como un producto de descomposición de los mismos. La ausencia de metano puede determinarse según un método descrito debajo como "protocolo de análisis de GC". Estos compuestos de la invención son adecuados para realizaciones donde se desea una alta calidad de un producto que se modifica con dicho compuesto.

El término "sin dar por resultado CH_4 como un producto de descomposición del mismo" significa que un compuesto de fórmula (I) de la presente invención no genera metano, o en términos alternativos, no se descompone al subproducto CH_4 volátil indeseado durante una etapa de formación radical en un procedimiento industrial.

La disolución de la invención proporciona un nuevo principal que es sorprendente y no es obvio, ya que en la técnica anterior no hay enseñanzas o ninguna indicación para modificar el agente generador de radicales libres para evitar la formación de CH_4 como un producto de descomposición durante la etapa de formación de radicales libres en un procedimiento industrial. Por ejemplo, en las aplicaciones de reticulado, la técnica anterior ha propuesto meramente soluciones referentes a equilibrar la cantidad de agente generador de radicales libres y el grado necesario de reticulado.

En una realización, dicho compuesto de fórmula (I) de la invención da por resultado cantidad reducida de o preferiblemente no se descompone a compuestos de bajo peso molecular seleccionado de alcanos (C1-C3) cuando se generan radicales libres, por ejemplo, en aplicaciones industriales.

En otra realización de la invención es ventajoso que dicho compuesto de fórmula (I) como un agente generador de radicales libres de por resultado una cantidad reducida de o preferiblemente está sin alcanos (C1-C4) como productos de descomposición del mismo cuando se generan radicales libres, por ejemplo, en aplicaciones industriales.

En realizaciones en donde se necesita calidad muy alta para los productos modificados usando un agente de radicales libres, entonces es preferible que dicho compuesto de fórmula (I) de por resultado una cantidad reducida de o esté preferiblemente sin alcanos (C1-C6) como productos de descomposición del mismo durante una etapa de formación de radicales libres, por ejemplo, en un procedimiento industrial.

- 5 El término "un agente generador de radicales libres" se define en este documento arriba o debajo por ser cualquier compuesto de fórmula (I) capaz de generar radicales, por ejemplo, en aplicaciones industriales, por ejemplo, que pueden iniciar una reacción de modificación en un polímero, tal como una reacción de reticulado, injerto o reducción de viscosidad en un polímero.
- 10 Preferiblemente, los compuestos de fórmula (I) no dan por resultado (es decir, están sin) productos de descomposición, preferiblemente productos de descomposición de hidrocarburos, que tienen un punto de ebullición a presión atmosférica de menos que 50°C, preferiblemente menos que 80°C, o se desearía en algunas realizaciones incluso menos que 100°C. "Hidrocarburo" tiene el mismo significado que se da debajo para "hidrocarbilo" que representa un hidrocarburo como un sustituyente monovalente.
- Los términos usados para definir los compuestos de fórmula (I) se conocen bien en la química orgánica.
- 15 Cuando los sustituyentes se definen en este documento como "hidrocarbilo", "hidrocarbilo aromático", "alquilo", etc., es evidente que significan "un grupo hidrocarbilo", "un grupo alquilo", etc. Para evitar dudas, el término "hidrocarbilo" usado en este documento no abarca grupos aromáticos como está claro a partir de las definiciones usadas en este documento. Los sustituyentes se denominan en este documento de forma intercambiable como "radical" o "grupo", como se conoce en el campo.
- 20 Cualquier grupo hidrocarbilo de la invención tendrá preferiblemente hasta 40 átomos de C, preferiblemente hasta 30 átomos de C, por ejemplo, hasta 20 átomos de C, especialmente hasta 12 átomos de carbono. Algunos hidrocarbilos altamente preferidos pueden tener de 1 a 6 átomos de carbono.
- Los grupos alquilo, grupos alqueno o grupos alquino definidos en la fórmula (I) a (V) y en realizaciones preferibles, y subgrupos de los mismos como se definen arriba, abajo y en las reivindicaciones, tendrán preferiblemente hasta 40 átomos de C, preferiblemente hasta 30 átomos de C, por ejemplo hasta 20 átomos de C. Algunos grupos alquilo altamente preferidos pueden tener de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente puede ser metilo o tener de 6 a 12 átomos de carbono.
- 25 Los grupos alquilo cíclico o alqueno cíclico tendrán preferiblemente hasta 20 átomos de C, especialmente hasta 12 átomos de carbono. Algunos grupos alquilo cíclico altamente preferidos pueden tener 3 a 8 átomos de carbono. Los grupos alqueno cíclico preferidos pueden tener 5 a 8 átomos de carbono.
- Los grupos hidrocarbilo aromático pueden tener hasta 40 átomos de C, preferiblemente hasta 30 átomos de C, por ejemplo hasta 20 átomos de C, especialmente hasta 12 átomos de carbono. Algunos hidrocarbilos aromáticos altamente preferidos pueden tener 6 a 12 átomos de carbono.
- 35 La expresión "parcialmente insaturado" significa que el resto puede comprender uno o más dobles o triples enlaces e incluyen radicales alqueno que comprenden al menos un doble enlace y radicales alquino que comprenden al menos un triple enlace. En caso de "hidrocarbilo cíclico parcialmente insaturado" puede haber uno o más dobles enlaces en los sistemas anulares, significando que el anillo no es aromático para diferenciar dichos restos anulares "parcialmente insaturados" de "anillos aromáticos" tales como radicales fenilo o piridilo.
- 40 "Heteroátomos" presentes en los restos de la invención se seleccionan de N, O, P, S o Si. Dichos restos incluyen, por ejemplo, restos hidrocarbilo o hidrocarbilo cíclico que contienen uno o más heteroátomos, como se define arriba y debajo, que se entiende que contienen átomos C además de los heteroátomos.
- La expresión "monocíclico" incluye sistemas anulares monocíclicos, tales como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o fenilo.
- 45 La expresión "multicíclico" de forma alternativa significa en este documento sistemas anulares condensados, tal como naftilo.
- A menos que otra cosa se defina en este documento, el término "carbocíclico" significa un sistema anular hidrocarbilo cíclico, saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido; o un sistema anular hidrocarbilo aromático sustituido o no sustituido.
- 50 El término "grupo funcional" como un sustituyente es una expresión bien conocida e incluye, entre otros, -OH, -NR₂, en donde cada R es independientemente H o alquilo (C1-C12); COR", en donde R" es entre otros H, alquilo (C1-C12) o -NR₂, en donde cada R es como se define para -NR₂; COOR", en donde R" es como se define para -COR". Un grupo funcional adicional es un halógeno, tal como -F, -Cl o -I.
- 55 Otros grupos funcionales preferidos incluyen alcoxi, por ejemplo, O-alquilo C₁₋₁₂, nitro, tiol, tioalquilo C₁₋₁₂ y CN.

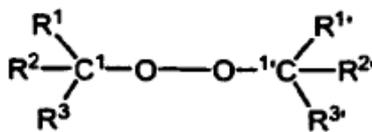
El término "opcional" significa "que puede estar o no presente", por ejemplo, "opcionalmente sustituido" cubre las posibilidades de que un sustituyente esté presente y o no presente. El término "no sustituido" naturalmente significa que no está presente ningún sustituyente.

5 Cuando R^2 y R^3 junto con C^1 al que están unidos forman un sistema anular como se define arriba, o respectivamente, R^2 y R^3 junto con $C^{1'}$ al que están unidos forman un sistema anular como se define arriba, entonces, como $C^1/C^{1'}$ tienen una valencia completa, se entiende en este documento que cualquier sustituyente opcional o sustituyente(s) Z como se usa arriba y debajo, significa sustituyentes unidos al(a) los átomo(s) del anillo distintos de C^1 y $C^{1'}$, respectivamente.

10 En los compuestos (I), cuando R^2 y R^3 forman juntos con C^1 un anillo aromático como se define arriba, entonces $R^{1'}$ no está presente, y respectivamente, cuando R^2 y R^3 forman junto con $C^{1'}$ un anillo aromático, como se define arriba, entonces R^1 no está presente. Preferiblemente sin embargo, R^2 y R^3 junto con C^1 y $R^{2'}$ y $R^{3'}$ junto con $C^{1'}$ no forman un anillo aromático.

15 Por derivado funcional de compuestos de fórmula (I) se entiende que al menos uno de R^1 , R^2 , R^3 , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ está en forma de derivado funcional. El término "derivado funcional" incluye entre otros, ésteres y sales de compuestos de fórmula (I), en particular ésteres y sales de sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$. Compuestos (I) preferidos son aquellos, en donde R^1 , R^2 , R^3 , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ son como se definen arriba y debajo, que no son derivados funcionales de los mismos.

Un subgrupo preferido adicionalmente de compuestos de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (V)



(V)

20 en donde los compuestos se seleccionan de cualquiera de las alternativas (i) a (iii):

(i) - R^1 y $R^{1'}$ son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido;

- en donde cada uno de dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, comprende opcionalmente uno o más heteroátomos;

25 - en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, incluyen (i) hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados de cadena lineal o ramificada, (ii) hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados de cadena lineal o ramificada, que tienen hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado y (iii) hidrocarbilos cíclicos saturados o parcialmente insaturados;

30 - en donde cada uno de dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturados es independientemente un sistema anular monocíclico o multicíclico; y

- en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido, comprende independientemente 1 a 4 sustituyentes seleccionados de un grupo funcional, un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional, o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; y

35 - R^2 , $R^{2'}$, R^3 y $R^{3'}$ son cada uno independientemente como se define anteriormente para R^1 y $R^{1'}$; o

(ii) - R^1 y $R^{1'}$ son cada uno independientemente un arilo (C5-C7) monocíclico, opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido, preferiblemente fenilo,

40 - en donde dicho arilo (C5-C7) monocíclico sustituido comprende independientemente 1 a 4 sustituyentes seleccionados de un grupo funcional, un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional, o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; y

R^2 y $R^{2'}$ son iguales o son ambos metilo; y

R^3 y $R^{3'}$ son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, como se define arriba bajo (i) para R^1 y $R^{1'}$; o

45 (iii) R^1 y $R^{1'}$ son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, como se define arriba bajo (i) para R^1 y $R^{1'}$; y

- 5 - R² y R³ junto con el átomo de carbono (C¹) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos de C, preferiblemente 5-12 átomos de C; o un resto heteroanular saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos anulares que comprende 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 heteroátomos, seleccionados de O, N, P, S o Si;
- en donde dicho anillo carbocíclico o heteroanillo se condensa opcionalmente con otro sistema anular opcionalmente sustituido que tiene 4 a 14 átomos anulares; y
- 10 - en donde dicho sistema anular carbocíclico sustituido o heteroanular comprende 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de un grupo funcional, o un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional; y
- 15 - R² y R³ junto con el átomo de carbono (C¹) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos de C, preferiblemente de 5-12 átomos de C; y resto heteroanular saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos anulares que comprende 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 heteroátomos, seleccionados de O, N, P, S o Si;
- en donde dicho sistema anular carbocíclico o heteroanular se condensa opcionalmente con otro sistema anular opcionalmente sustituido que tiene 4 a 14 átomos anulares; y
- 20 - en donde dicho sistema anular carbocíclico sustituido o heteroanular comprende 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de un grupo funcional o un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional;
- con la condición para las alternativas (i) a (iii) de que al menos dos de R¹, R² y R³, y al menos dos de R¹, R² y R³, respectivamente, sean distintos que H o metilo.
- Los compuestos de fórmula (V) se seleccionan preferiblemente de las alternativas (ii) o (iii), más preferiblemente de la alternativa (iii).
- 25 Los sustituyentes R¹, R², R³, R¹, R² y R³ de compuestos de fórmula (I) o (V) puede cada uno independientemente llevar opcionalmente 1 a 4 sustituyentes como se define arriba. Dichos sustituyentes opcionales pueden seleccionarse preferiblemente cada uno de forma independiente de un grupo funcional como se define arriba; hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional; o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional, como se define arriba,
- 30 preferiblemente de hidrocarbilo C1-12 (por ejemplo, alquilo C1-6) o de unos grupos funcionales como se define arriba. Si un sustituyente está presente, preferiblemente 1 sustituyente está presente.
- Aspectos preferidos tratados arriba y debajo con respecto a la fórmula (I) también pueden aplicarse a compuestos de fórmula (V).
- 35 Los siguientes subgrupos del compuesto de fórmula (I) de la invención representan algunas realizaciones preferibles y variantes de la invención. Se entiende además que dichos subgrupos posteriores especifican adicionalmente los sustituyentes dados arriba en la fórmula (I). Cada definición de subgrupo puede combinarse con cualquier otro subgrupo para definir subgrupos preferidos adicionalmente en el alcance más amplio de los compuestos de fórmula (I) de la invención.
- 40 Además, dichos compuestos definidos de forma general arriba del grupo primero, segundo y tercero y dichos subgrupos de los mismos, y la definición general para compuestos de fórmula (I), además de dichos subgrupos de los mismos, pueden combinarse en cualquier combinación en sus usos para modificar polímeros, para métodos de modificación, para polímeros modificados y para artículos que comprenden dichos polímeros modificados, además de para procedimientos de preparación de los mismos, cuyos aspectos de la invención se tratan debajo.
- 45 En una realización preferida de la invención, los compuestos de fórmula (I) son simétricos.
- Una primera realización (A) preferible comprende un subgrupo (1) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, en donde R² y R³ junto con el átomo de carbono (C¹) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico opcionalmente sustituido de 3 a 12 átomos de C anulares, o un resto heteroanular
- 50 opcionalmente sustituido de 3 a 12 átomos anulares que contiene 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, heteroátomos seleccionados de O, N, P, S o Si, y en donde dicho sistema anular carbocíclico o heterocíclico se condensa opcionalmente con otro sistema anular que tiene 4 a 14 átomos anulares. Este sistema anular opcionalmente condensado puede también llevar sustituyentes, por ejemplo, 1 a 4 grupos Z como se define en este documento, o puede no estar sustituido.
- 55 Preferiblemente R² y R³ junto con el átomo de carbono (C¹) forman un resto anular carbocíclico (C3-C12). El resto anular carbocíclico (C3-C12) puede sustituirse opcionalmente con 1 a 4 sustituyentes que se seleccionan preferiblemente de sustituyentes (Z) como se definen más tarde.

En un subgrupo (2) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico opcionalmente sustituido de 3 a 12 átomos de C anulares o un resto heteroanular opcionalmente sustituido de 3 a 12 átomos anulares que contiene 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, heteroátomos seleccionados de O, N, P, S o Si, y en donde dicho sistema anular carbocíclico o heterocíclico se condensa opcionalmente con otro sistema anular que tiene 4 a 14 átomos anulares. Este sistema anular opcionalmente condensado puede llevar además sustituyentes, por ejemplo, 1 a 4 grupos Z como se define en este documento, o puede no estar sustituido.

Preferiblemente R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) forman un resto anular carbocíclico (C3-C12). Dicho resto anular carbocíclico (C3-C12) puede estar opcionalmente sustituido con 1 a 4 sustituyentes que se seleccionan preferiblemente de sustituyentes (Z) como se define más tarde.

En un subgrupo (3) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un anillo carbocíclico (C4-C14), mono o bicíclico, saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, preferiblemente un anillo carbocíclico (C5-C8) monocíclico, saturado, no sustituido, tal como ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo, preferiblemente ciclohexilo o ciclopentilo. Además, preferiblemente, en dicho subgrupo (3), R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un anillo carbocíclico (C5-C8) monocíclico saturado, tal como ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo, preferiblemente ciclohexilo o ciclopentilo, que está sustituido con 1 a 4 sustituyentes que se seleccionan preferiblemente de sustituyentes (Z) como se define más tarde.

En un subgrupo (4) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un anillo carbocíclico (C4-C14) mono o bicíclico, saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, preferiblemente un anillo carbocíclico (C5-C8) monocíclico, saturado, no sustituido, tal como ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo, preferiblemente ciclohexilo o ciclopentilo. Además, preferiblemente, en dicho subgrupo (4), R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos para formar un anillo carbocíclico (C5-C8) monocíclico saturado, tal como ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo, preferiblemente ciclohexilo o ciclopentilo, que está sustituido con 1 a 4 sustituyentes que se seleccionan preferiblemente de sustituyentes (Z) como se define más tarde, por ejemplo, un sustituyente Z.

Más preferiblemente, en un subgrupo (5a) de los compuestos (I), R^2 y R^3 y, respectivamente, R^2 y R^3 , forman anillos carbocíclicos como se define en la fórmula (I), más preferiblemente forman anillos carbocíclicos como se define en los subgrupos (1) y, respectivamente, (2), incluso más preferiblemente forman anillos carbocíclicos como se define en los subgrupos (3) y, respectivamente (4), que pueden sustituirse con 1 a 4 sustituyentes que se seleccionan preferiblemente de sustituyentes (Z) como se define más tarde, por ejemplo, un sustituyente Z.

En un subgrupo (5b) incluso preferible del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un sistema anular como se define en el subgrupo (3) y R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un sistema anular como se define en el subgrupo (4), a través del cual el sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) es idéntico al sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1).

Los subgrupos 1 a 5b forman parte de la realización (A) de la invención, es decir, donde los sustituyentes R^1 y R^1 son como se define en la fórmula (I) arriba. Estos subgrupos pueden combinarse con cualquier sustituyente R^1 y R^1 .

Los subgrupos altamente preferidos de la realización (A) son el subgrupo (5a) e incluso más preferiblemente el subgrupo (5b).

Una segunda realización (B) preferible comprende un subgrupo (6) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^1 , R^2 y R^3 cada uno independientemente es arilo (C5-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido; heteroarilo (C5-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido; cicloalquilo (C4-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido; heterociclilo (C4-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido; alquilo (C1-C50) de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido, preferiblemente alquilo (C1-C30) de cadena lineal; alqueno (C2-C50) de cadena lineal o ramificada, preferiblemente de cadena lineal, opcionalmente sustituido, preferiblemente alqueno (C2-C30) de cadena lineal; o alquino (C2-C50) de cadena lineal o ramificada, preferiblemente cadena lineal, opcionalmente sustituido, preferiblemente alquino (C2-C30) de cadena lineal; o heteroalquilo (C1-C50) de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido, que comprende 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O, S o Si. Los restos opcionalmente sustituidos como se definen arriba contienen preferiblemente 1 a 4 sustituyentes que se seleccionan preferiblemente de sustituyentes (Z) como se define más tarde.

Realizaciones (B) preferibles de los compuestos (I) son cualquiera de los subgrupos (7) a (11), opcionalmente en cualquier combinación de los mismos.

En un subgrupo (7) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^2 , R^2 , R^3 y R^3 se seleccionan cada uno independientemente de alquilo (C1-C50) de cadena lineal no sustituido, preferiblemente alquilo

(C1-C30), más preferiblemente alquilo (C1-C20), tal como hexilo, heptilo, octilo, decilo, undecilo, docedilo, preferiblemente decilo.

En un subgrupo (8) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^2 y $R^{2'}$, cada uno representa el mismo radical y, respectivamente, R^3 y $R^{3'}$ cada uno representa el mismo radical.

- 5 En un subgrupo (9) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^2 y $R^{2'}$ son iguales y cada uno representa metilo.

En un subgrupo (10) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^2 y $R^{2'}$ son iguales y cada uno representa alquilo (C6-C30).

- 10 En un subgrupo (11) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^3 y $R^{3'}$ son iguales y cada uno representa alquilo (C6-C30).

Una tercera realización (C) preferible de los compuestos (I) es un subgrupo (12). En un subgrupo (12) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^1 y $R^{1'}$ son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y cada uno representa hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, de 5 a 14 átomos anulares que contienen opcionalmente 1 a 4 átomos de heteroanulares seleccionados de N, O, P, S o Si, o arilo (C5-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido, preferiblemente arilo (C5-C7) monocíclico no sustituido. Además preferiblemente en dicho subgrupo (12), R^1 y $R^{1'}$ son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y cada uno representa arilo (C5-C14) mono o multicíclico sustituido, preferiblemente arilo (C5-C7) monocíclico, que está sustituido con 1 a 4 sustituyentes que se seleccionan preferiblemente de sustituyentes (Z) como se define más tarde.

- 20 Una cuarta realización (D) preferible de los compuestos (I) es un subgrupo (13). En un subgrupo (13) del compuesto de fórmula (I) como se define arriba, R^1 y $R^{1'}$ son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y cada uno representa alquilo (C6-C30) de cadena ramificada o lineal opcionalmente sustituido, preferiblemente de cadena lineal no sustituida, o metilo. Esta realización cubre además la opción de que R^1 y $R^{1'}$ son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y cada uno representa alquilo (C2-C5) de cadena ramificada o lineal opcionalmente sustituido, preferiblemente cadena lineal no sustituida.

Para evitar la duda, se recalca que las definiciones preferidas de R^1 y $R^{1'}$ dadas en los subgrupos 12 y 13 pueden combinarse con cualquiera de las definiciones de sustituyentes preferidas de los subgrupos 1 a 11 para formar compuestos incluso más preferidos.

- 30 Compuestos preferidos adicionalmente de fórmula (I) son del subgrupo (14) con la condición adicional de que al menos dos de R^1 , R^2 y R^3 , y al menos dos de $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$, respectivamente, son distintos que H, metilo, isobutilo o terc-butilo.

Compuestos preferidos adicionalmente de fórmula (I) son del subgrupo (15) con la condición adicional de que al menos dos de R^1 , R^2 y R^3 , y al menos dos de $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$, respectivamente, son distintos que H, metilo, etilo, 1-propilo, isopropilo, 1-butilo, isobutilo o terc-butilo.

- 35 Compuestos preferidos adicionalmente de fórmula (I) son del subgrupo (16) con la condición adicional de que al menos dos de R^1 , R^2 y R^3 , y al menos dos de $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$, respectivamente, son cada uno distintos de CH_3 , preferiblemente distintos que hidrocarbilo (C1-C3) saturado o parcialmente insaturado, de cadena lineal o ramificada, más preferiblemente distinto que hidrocarbilo (C1-C4) saturado o parcialmente insaturado, de cadena lineal o ramificada.

- 40 Compuestos preferidos adicionalmente de fórmula (I) son del subgrupo (17) con la condición adicional de que al menos dos de R^1 , R^2 y R^3 , y al menos dos de $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$, respectivamente, son preferiblemente distintos que hidrocarbilo (C2-C3) saturado o parcialmente insaturado, de cadena lineal o ramificada, más preferiblemente distinto de hidrocarbilo (C2-C4) saturado o parcialmente insaturado, de cadena lineal o ramificada.

- 45 Cada uno de los subgrupos (14), (15), (16) y (17) son útiles para realizaciones en donde son deseables productos de muy alta pureza, por ejemplo, polímeros, después de la etapa de modificación con el compuesto (I).

Compuestos adicionalmente preferibles de fórmula (I) como se define arriba forman el subgrupo (Ia). En este subgrupo R^1 y $R^{1'}$ son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y cada uno representa alquilo (C2-C30) de cadena ramificada o lineal opcionalmente sustituido, preferiblemente de cadena lineal no sustituido, que es preferiblemente alquilo (C6-C30); o metilo, más preferiblemente metilo; y

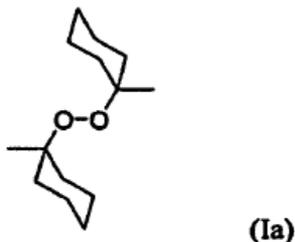
- 50 R^2 y R^3 junto con el átomo C^1 al que están unidos forman un anillo carbocíclico (C4-C14) mono o bicíclico, saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, preferiblemente un anillo carbocíclico (C5-C8) monocíclico saturado opcionalmente sustituido, más preferiblemente no sustituido;

- 5 y R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un anillo carbocíclico (C4-C14) mono o bicíclico, saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, preferiblemente un anillo carbocíclico (C5-C8) monocíclico saturado, preferiblemente opcionalmente sustituido, más preferiblemente no sustituido; a través del cual el sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con C^1 es preferiblemente idéntico a un sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con C^1 .

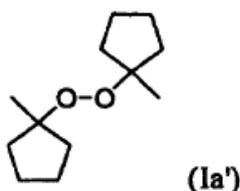
Cualquier resto sustituido contiene preferiblemente 1 a 4 sustituyentes (Z) como se define más tarde, por ejemplo, un sustituyente Z.

Radicales cíclicos especialmente preferidos son ciclopentilo y ciclohexilo en este subgrupo.

- 10 Uno de los compuestos preferidos de este subgrupo más preferible de (Ia) es el compuesto de fórmula (Ia) que es di-(1-metilciclohexil)peróxido (fórmula Ia):



Otro compuesto preferido es (Ia'), di(1-metilciclopentil)peróxido.



- 15 Un segundo subgrupo (Ib) preferido de compuestos (I) es una realización (B) como se define arriba, en donde R^2 , R^2 , R^3 y R^3 son como se definen en el subgrupo (6) anterior, preferiblemente como se define en los subgrupos (7) a (11), y R^1 y R^1 son según la realización (C) preferible.

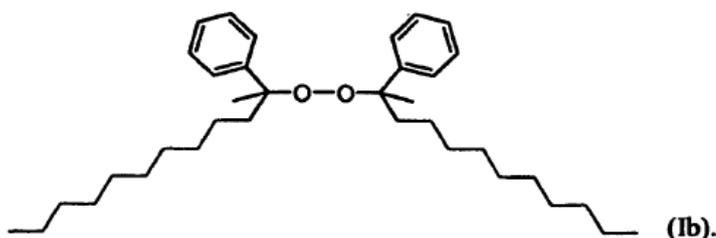
En el subgrupo (Ib) preferible de compuestos de fórmula (I) como se define arriba, R^1 y R^1 son ambos iguales y representan un arilo (C5-C7) monocíclico opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido;

- 20 R^2 y R^2 son iguales y son ambos metilo; y

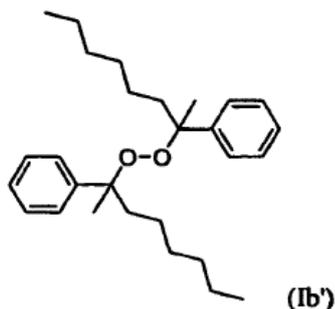
R^3 y R^3 son iguales y son ambos alquilo (C6-C50) de cadena ramificada o lineal opcionalmente sustituidos, más preferiblemente alquilo (C6-C30) de cadena lineal no sustituida, tal como alquilo (C6-C20).

Cualquier resto sustituido contiene preferiblemente 1 a 4 sustituyentes (Z) como se define más tarde, por ejemplo un sustituyente Z.

- 25 Uno de los compuestos preferidos de fórmula (I) de este subgrupo preferible de (Ib) del compuesto de fórmula (Ib) que es di-(1-metil-1-fenilundecil)peróxido (fórmula Ib):



Otros compuestos preferidos del subgrupo (Ib) incluyen di-(1-metil-1-fenilheptil)peróxido



5 Un tercer subgrupo (Ic) preferido de compuestos (I) es una realización (B) como se define arriba, en donde R^2 , R^2 , R^3 y R^3 son como se definen en los subgrupos (7), (8), (10) u (11) y R^1 y R^1 son según la realización (C) o (D) preferible.

En un subgrupo (Ic) preferible de compuestos de fórmula (I) como se define arriba, R^1 y R^1 son ambos iguales y representan un arilo (C5-C7) monocíclico, opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido;

10 R^2 y R^2 son iguales y ambos son alquilo (C6-C50) de cadena ramificada o lineal opcionalmente sustituido, preferiblemente de cadena lineal no sustituido, más preferiblemente alquilo (C6-C30) de cadena lineal no sustituido, tal como alquilo (C6-C20); y

R^3 y R^3 son iguales y ambos son alquilo (C6-C50) de cadena ramificada o lineal opcionalmente sustituido, preferiblemente de cadena lineal no sustituido, más preferiblemente alquilo (C6-C30) de cadena lineal no sustituido, tal como alquilo (C6-C20).

15 En un subgrupo (Id) preferible adicional de compuestos (I), R^1 y R^1 son según la realización (D), preferiblemente R^1 y R^1 son iguales y son ambos metilo; y R^2 y R^2 son iguales y son ambos alquilo (C6-C50) de cadena ramificada o lineal, opcionalmente sustituido, preferiblemente de cadena lineal no sustituido, más preferiblemente alquilo (C6-C30) de cadena lineal no sustituido, tal como alquilo (C6-C20); y R^3 y R^3 son iguales y son ambos alquilo (C6-C50) de cadena ramificada o lineal, opcionalmente sustituido, preferiblemente de cadena lineal no sustituido, más preferiblemente alquilo (C6-C30) de cadena lineal no sustituido, tal como alquilo (C6-C20).

En otras realizaciones preferidas de la invención, ninguno de R^1 - R^3 o R^1 - R^3 representan un grupo aromático.

25 Donde uno o más de R^1 - R^3 o R^1 - R^3 representa un radical aromático, es especialmente preferible un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno a tres, tal como uno, grupo Z como se define anteriormente.

Donde uno o más de R^1 - R^3 o R^1 - R^3 representa un radical cicloalquilo, es especialmente preferible un grupo ciclohexilo o ciclopentilo opcionalmente sustituido por uno a tres, tal como uno, grupo Z como se define anteriormente.

30 En los compuestos de fórmula (I) hay preferiblemente no más que dos grupos cicloalquilo. En compuestos preferidos adicionales no hay más que dos grupos cíclicos (por ejemplo, grupos carbocíclico, heterocíclico o aromático) en el compuesto de fórmula (I). En una realización más preferida de la invención hay dos grupos cíclicos que están formados cada uno por R^2 y R^3 junto con C^1 y por R^2 y R^3 junto con C^1 .

Estas realizaciones preferidas se aplican a cualquier compuesto de fórmula (I), en particular a cualquier compuesto que forme parte de los subgrupos anteriores.

35 Los sustituyentes opcionales de las realizaciones (A), (B), (C), (D), (Ia), (Ib), (Ic) y (Id) (y cualquier sustituyente opcional presente en los compuestos de la invención) son preferiblemente uno a cuatro sustituyentes (Z) seleccionados de un hidrocarbilo (C1-C30) saturado o parcialmente insaturado, un grupo funcional, un hidrocarbilo (C1-C30) saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional como se define arriba, o de un hidrocarbilo aromático, que tiene opcionalmente un grupo funcional. Los sustituyentes preferidos (Z) son hidrocarbilo (C1-C20) de cadena ramificada o lineal o un grupo funcional como se define arriba. Preferiblemente, un radical no sustituido llevaría más que 1 sustituyente Z.

Sustituyentes (Z) altamente preferidos que pueden estar presentes en cualquier resto opcionalmente sustituido de los compuestos de la invención incluyen alquilos C1-6, especialmente metilo, etilo, propilo o terc-butilo; cicloalquilo C5-8; o fenilo. Donde un sustituyente metilo lleva un grupo lateral fenilo, el grupo

formado es, por supuesto, bencilo. Donde un sustituyente alquilo lleva un grupo lateral cicloalquilo, el grupo formado es, por supuesto, alquilocicloalquilo, etcétera.

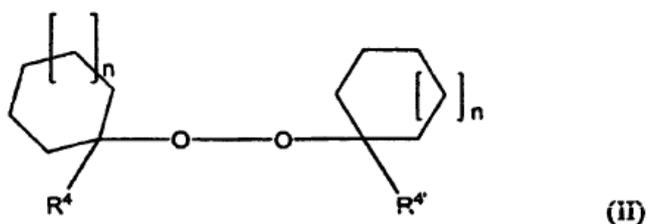
5 Donde un grupo fenilo lleva un sustituyente, está preferiblemente en para al enlace de átomo de carbono C¹/C^{1'}. Donde un grupo ciclohexilo lleva un sustituyente, está preferiblemente en beta al átomo de carbono C¹/C^{1'}.

Los compuestos más preferidos de fórmula I son compuestos según los subgrupos (Ia), (Ia'), (Ib) y (Ib').

10 Dichos compuestos específicos de fórmula (Ia), (Ib), (Ia') y (Ib') son nuevos como tal. La invención se dirige adicionalmente al compuesto de fórmula (Ia) como se define arriba. Así, la invención se dirige al compuesto de fórmula (Ib) como se define arriba. La invención se dirige adicionalmente al compuesto de fórmula (Ia') como se define arriba. La invención se dirige adicionalmente al compuesto de fórmula (Ib') como se define arriba.

Los subgrupos más preferidos de fórmula (I) y de fórmula (V) son subgrupos Ia y Ib, incluso preferiblemente subgrupos (Ia) que incluyen los compuestos (Ia) y (Ia').

Compuestos altamente preferidos de la invención son por lo tanto, de fórmula (II)



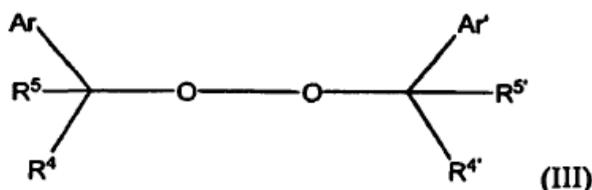
15

en donde n 0 a 3, preferiblemente 0 o 1 que forman un grupo ciclopentilo o ciclohexilo respectivamente, R⁴ y R^{4'} cada uno independientemente representa un grupo alquilo de cadena lineal que tiene 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente metilo o grupo alquilo de cadena lineal que tiene 6 a 20, preferiblemente 6 a 12, átomos de carbono, más preferiblemente metilo, y

20

en donde uno o preferiblemente ambos sistemas anulares están independientemente no sustituidos o parcialmente sustituidos por 1 a 4 sustituyentes Z como se define arriba. Es lo más preferido que los sistemas anulares estén no sustituidos.

Compuestos altamente preferidos adicionales de la invención son además de fórmula (III)



25

en donde Ar y Ar' independientemente representan un grupo fenilo, bencilo o naftilo opcionalmente sustituido por 1 a 4 sustituyentes Z como se define arriba,

R⁴ y R^{4'} cada uno son metilo; y

R⁵ y R^{5'} cada uno independientemente representa un grupo alquilo de cadena lineal que tiene C6-30 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 20, más preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono,

30

Lo más preferido es compuestos de fórmula (II) como se definen anteriormente.

35

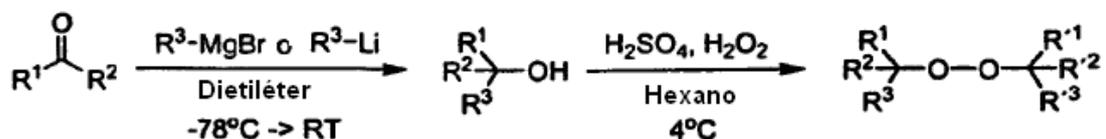
La cantidad del compuesto de fórmula (I) usado como un agente generador de radicales libres (B) en la Composición de Polímero no es crítica y puede variar dependiendo del grado de reticulación deseado y el tipo del polímero reticulable. Como un ejemplo sólo, la cantidad de compuesto de fórmula (I) puede ser menor que 10,0% en peso, menos que 6,0% en peso, menos que 5,0% en peso, menos que 3,5% en peso, por ejemplo, entre 0,1 a 3,0% en peso, tal como 0,2 a 2,6% en peso, en base al peso de la composición de polímero. Los factores que afectan a la cantidad de agente generador de radicales libres (B) en la Composición de Polímero incluyen el peso molecular del Compuesto de fórmula (I) y el grado deseado de reticulación.

Preparación de los compuestos de fórmula (I)

Los compuestos de la invención incluyen compuestos nuevos y conocidos. El uso de los compuestos conocidos como un agente generador de radicales libres, preferiblemente para modificar una composición de polímero, es nuevo. Así, dichos compuestos conocidos pueden estar disponibles comercialmente. De forma alternativa, los compuestos de la invención pueden prepararse según a o de forma análoga a métodos conocidos descritos en la literatura química.

Como un ejemplo, los compuestos (I) como se definen arriba, pueden prepararse según el siguiente esquema 1 usando procedimientos conocidos que se describen en una literatura y son bien conocidos por un experto en la técnica.

Los peróxidos de fórmula (I) como se definen arriba pueden prepararse de varias formas conocidas, y más específicamente, los peróxidos terciarios pueden prepararse a partir de los correspondientes alcoholes terciarios bajo condiciones ácidas para dar compuestos (I). Los alcoholes están o bien disponibles comercialmente, o pueden prepararse a partir de una cetona adecuada combinada con un reactivo organometálico, más específicamente un reactivo de Grignard (RMgX, donde X es un halógeno) u organolítico (RLi).

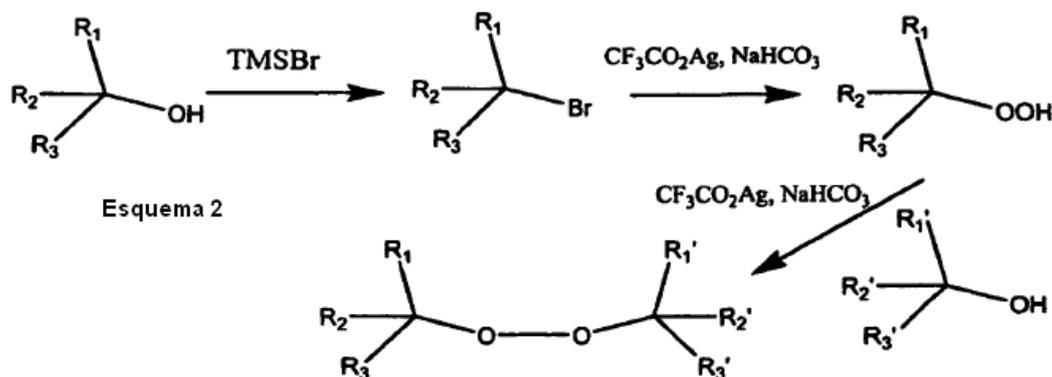
Esquema 1

Las referencias a los métodos sintéticos son como sigue:

- 1) Milas, N.A., Surgenor, D.M., J. Am. Chem. Soc., 643-644, 1946
- 2) Hey, D.H., Stirling, C.J.M., Williams, G.H., J. Chem. Soc., 1054-1058, 1957
- 3) Organic Synthesis, Smith, M.B., The McGraw-Hill Companies Inc., 2002

Los procedimientos de fabricación son rutina. El alcohol terciario formado y el correspondiente peróxido pueden purificarse eliminando el disolvente *al vacío* y purificando el residuo mediante cualquiera de los métodos conocidos por los expertos, tal como cristalización.

Los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse también a partir de alcoholes terciarios por medio de conversión a un compuesto tipo hidroperóxido -OOH. Este procedimiento permite la preparación de peróxidos asimétricos. Así, por ejemplo, un alcohol terciario puede convertirse a un haluro terciario y reaccionar con peróxido de hidrógeno, quizás en presencia de un promotor tal como trifluoroacetato de plata y una base no nucleófila tal como hidrogenocarbonato sódico para formar un hidroperóxido terciario. El hidroperóxido terciario puede entonces hacerse reaccionar con el bromuro terciario (quizás el mismo que se usó anteriormente en la reacción u opcionalmente un bromuro terciario diferente) para formar los materiales diperoxido finales de fórmula (I). De nuevo, podría usarse un promotor tal como trifluoroacetato de plata/NaHCO₃. Estas reacciones se resumen en el esquema posterior:

**Esquema 2**

En vista de los bajos niveles de productos de descomposición volátiles formados durante la activación de los peróxidos de la invención, la presente invención reduce o minimiza el fuego, explosión y riesgos para la salud en un ambiente de trabajo provocado por el uso de agentes generadores de radicales libres en comparación con la técnica anterior.

- 5 El primer grupo y el segundo de compuestos de la invención como se definen arriba y en las reivindicaciones 1-3 en términos del(de los) producto(s) de descomposición de los mismos, el tercer grupo de compuestos de fórmula (I) de la invención como se definen arriba con una fórmula general y por medio de los subgrupos preferibles, en cualquier combinación, además de en las reivindicaciones 4-15 debajo, se abrevian en este documento debajo como "Compuesto de la invención" por motivos de conveniencia, sólo. El subgrupo preferido del Compuesto de la invención es compuestos de fórmula (I) como se definen arriba y en las reivindicaciones.

El componente de polímero insaturado (A) de la Composición de Polímero

- 15 En una realización preferida de la Composición de Polímero, el al menos un polímero insaturado (A) contiene dobles enlaces carbono-carbono en una cantidad de al menos 0,05, por ejemplo, 0,1 o más, más preferiblemente de 0,2 o más, y lo más preferiblemente más que 0,37 dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, por ejemplo, al menos 0,40 dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono.

- 20 El al menos un polímero insaturado (A) puede ser un homopolímero, en donde la insaturación se proporciona por un agente de transferencia de cadena, o un copolímero, en donde la insaturación se proporciona por la polimerización de un monómero en presencia de al menos un co-monómero poli-insaturado y opcionalmente en presencia de un agente de transferencia de cadena.

- 25 El polímero insaturado (A) contiene preferiblemente dobles enlaces carbono-carbono en una cantidad de al menos 0,6/1000 átomos de carbono, o preferiblemente al menos 0,8/1000 átomos de carbono. El límite superior de la cantidad de dichos dobles enlaces carbono-carbono presentes en el polímero insaturado (A) no está limitado y puede ser preferiblemente menos que 5,0/1000 átomos de carbono, preferiblemente menos que 3,0/1000 átomos de carbono, más preferiblemente de menos que 2,5/1000 átomos de carbono, especialmente menos que 1,8/1000 átomos de carbono.

- 30 Preferiblemente, dichos dobles enlaces carbono-carbono presentes en el polímero insaturado (A) incluyen grupos vinilo, cuyos grupos vinilo se originan preferiblemente a partir de i) un co-monómero poli-insaturado, a partir de ii) un agente de transferencia de cadena, o a partir de iii) cualquier mezcla de los mismos.

- 35 Más preferiblemente, dichos dobles enlaces C-C presentes en el polímero insaturado incluyen dichos grupos vinilo en una cantidad total, en el orden de preferencia dado, de al menos 0,05 o más, por ejemplo 0,1/1000 átomos de carbono, al menos 0,2/1000 átomos de carbono, 0,3/1000 átomos de carbono, al menos 0,4/1000 átomos de carbono. En realizaciones en donde se desea un mayor contenido de vinilo, los intervalos siguientes son preferibles en el orden de preferencia dado, al menos 0,5/1000 átomos de carbono, al menos 0,6/1000 átomos de carbono, o al menos 0,7/1000 átomos de carbono. El límite superior de la cantidad total de dichos grupos vinilo presentes en el polímero insaturado (A) es típicamente como se da arriba para dobles enlaces C-C.

- 40 En una realización preferida, el polímero insaturado (A) es un copolímero insaturado que contiene al menos uno o más co-monómero(s) insaturado(s). Más preferiblemente, dichos dobles enlaces C-C presentes en el copolímero insaturado incluyen grupos vinilo que se originan a partir de dicho uno o más co-monómero(s) poli-insaturado(s). Preferiblemente, la cantidad total de dichos grupos vinilo que se originan a partir de co-monómero poli-insaturado es, en el orden de preferencia dado, de al menos 0,02/1000 átomos de carbono, 0,05/1000 átomos de carbono, 0,10/1000 átomos de carbono. En realizaciones donde se desea mayores contenidos de vinilo que se originan a partir del co-monómero poli-insaturado, entonces se prefieren los siguientes intervalos en el orden de preferencia dado, 0,15/1000 átomos de carbono, 0,20/1000 átomos de carbono, al menos 0,25/1000 átomos de carbono, al menos 0,30/1000 átomos de carbono, al menos 0,35/1000 átomos de carbono. El límite superior de la cantidad de dichos grupos vinilo que se originan a partir del co-monómero poli-insaturado y que contribuyen a la cantidad total de dichos dobles enlaces C-C presentes en el copolímero insaturado no está limitado y puede ser, en el orden de preferencia dado, de menos que 3,0/1000 átomos de carbono, menos que 2,5/1000 átomos de carbono, menos que 2,0/1000 átomos de carbono, menos que 1,5/1000 átomos de carbono.

- 55 Cuando el polímero insaturado (A) de la Composición de Polímero, es un copolímero insaturado, entonces el(los) co-monómero(s) poli-insaturado(s) tiene/n preferiblemente una cadena de carbonos lineal con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 átomos de carbono entre los dobles enlaces no conjugados, de los que al menos uno es terminal.

Como materiales de polímero insaturado adecuado para la Composición de Polímero, dicho polímero insaturado (A) puede ser cualquier polímero insaturado, preferiblemente cualquier polímero insaturado

que tiene un contenido en dobles enlaces como se define arriba para el polímero insaturado (A) de la Composición de Polímero preferible. El polímero insaturado (A) es preferiblemente una poliolefina que significa un homopolímero de olefina o un copolímero de olefina con uno o más co-monómero(s). Dicha poliolefina insaturada es preferiblemente un polietileno o polipropileno insaturado. La poliolefina insaturada puede ser unimodal o multimodal con respecto a la distribución de peso molecular y/o distribución de co-monómero, cuyas expresiones tienen unos significados bien conocidos.

En la realización preferida de la Composición de Polímero, dicha poliolefina insaturada (A) es un copolímero insaturado de olefina con al menos un co-monómero poli-insaturado y opcionalmente con un co-monómero adicional. Como se sabe bien, "Co-monómero" se refiere a unidades de co-monómero copolimerizables.

El copolímero insaturado de olefina es preferiblemente un copolímero insaturado de etileno o un copolímero insaturado de propileno.

Donde el copolímero insaturado de olefina es un copolímero de polipropileno (PP) con al menos un co-monómero poli-insaturado y opcionalmente con co-monómero(s) adicional(es), puede ser un copolímero aleatorio de propileno o un copolímero de propileno heterofásico, que tiene insaturación de una manera conocida en la técnica. El copolímero de propileno insaturado se produce preferiblemente por una polimerización a baja presión convencional que está bien documentada y descrita en la literatura de polímeros.

En la realización más preferible, el copolímero insaturado es un copolímero de etileno.

El copolímero de etileno puede ser un copolímero de polietileno de baja densidad (LDPE) producido en un procedimiento de polimerización a alta presión, en donde el etileno se copolimeriza con al menos un co-monómero poli-insaturado y opcionalmente con un(os) co-monómero(s) adicional(es), opcionalmente en presencia de un agente de transferencia de cadena; o puede ser un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) producido en un procedimiento a baja presión, en donde el etileno se copolimeriza al menos con un co-monómero poli-insaturado y opcionalmente con un co-monómero adicional en presencia de un catalizador de coordinación, tal como catalizador de cromo, Ziegler-Natta o de un único sitio. Tanto los copolímeros LDPE como los copolímeros LLDPE y los procedimientos de polimerización de los mismos son bien conocidos.

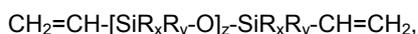
El(los) co-monómero(s) opcional(es) adicional(es) presente(s) en el copolímero insaturado, preferiblemente copolímero de etileno, es diferente del monómero "esquelético" y puede seleccionarse a partir de un etileno y alfa-olefina(s) superior(es), preferiblemente alfa-olefina(s) C₃-C₂₀, tal como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-noneno o 1-octeno, además de a partir de co-monómero(s) polar(es). Se apreciará que donde el monómero principal es etileno, entonces el co-monómero debe ser distinto de etileno y donde el monómero principal es propileno, entonces el co-monómero es distinto de propileno, por ejemplo, etileno o alfa-olefina C₄-C₂₀.

Es bien conocido que, por ejemplo, el propileno puede usarse como un co-monómero o como un agente de transferencia de cadena (CTA), o ambos, a través de lo cual puede contribuir a la cantidad total de los dobles enlaces C-C, preferiblemente a la cantidad total de los grupos vinilo. En este documento, cuando un CTA copolimerizable, tal como propileno, se usa, el CTA copolimerizado no se calcula en el contenido de co-monómero.

En una realización preferida de la Composición de Polímero, el polímero insaturado (A) es un copolímero LDPE insaturado que contiene al menos un co-monómero que es un co-monómero poli-insaturado (referido debajo como copolímero LDPE).

Más preferiblemente, dicho co-monómero poli-insaturado es un dieno, preferiblemente un dieno que comprende al menos ocho átomos de carbono, siendo el primer doble enlace carbono-carbono terminal, y siendo el segundo doble enlace carbono-carbono no conjugado con el primero (dienos de grupo 1). Los dienos preferidos se seleccionan de dienos no conjugados C₈ a C₁₄ o mezclas de los mismos, más preferiblemente seleccionados de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno, o mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, el dieno se selecciona de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno o cualquier mezcla de los mismos.

Además o como una alternativa de los dienos enumerados arriba, el dieno puede seleccionarse también a partir de uno o más compuestos siloxano que tienen la siguiente fórmula (dienos de grupo 2):



En donde $z = 1$ a 200 , y

R_x y R_y, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo C₁ a C₄ y/o grupos alcoxi C₁ a C₄.

Preferiblemente, R_x y/o R_y son metilo, metoxi o etoxi. Preferiblemente, $z = 1$ a 100 , más preferiblemente 1 a 50 . Como un ejemplo, pueden mencionarse divinilsiloxanos tales como α,ω -divinilsiloxano.

Además o como una alternativa a los dienos del grupo 1 y 2 enumerados arriba, el dieno puede seleccionarse también de uno o más compuestos éter que tienen la siguiente fórmula:



En donde R_q es $-(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2CH_2O)_p-$, o $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-O-$, m es 2 a 10 , y p es 1 a 5 (dienes de grupo 3).

10 Co-monómeros poli-insaturados preferidos para dicho copolímero insaturado son los dienos del grupo 1 como se definen arriba. También se prefiere que dicho copolímero insaturado sea el copolímero LDPE insaturado mencionado anteriormente. Puede contener co-monómeros adicionales, por ejemplo, co-monómero(s) polar(es), co-monómero(s) de alfa-olefina, o cualquier mezcla de los mismos.

15 Como un co-monómero polar, puede(n) usarse compuesto(s) que contiene(n) grupo(s) hidroxilo, grupo(s) alcoxi, grupo(s) carbonilo, grupo(s) carboxilo, grupo(s) éter o grupo(s) éster, o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, se usan los compuestos que contienen grupo(s) carboxilo y/o éster, y aún más preferiblemente, el compuesto se selecciona de los grupos de acrilato(s), metacrilato(s) o acetato(s), o cualquier mezcla de los mismos.

20 Si está presente en el copolímero LDPE insaturado, el co-monómero polar se selecciona preferiblemente del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, dichos co-monómeros polares se seleccionan de acrilatos de alquilo C_1 a C_6 , metacrilatos de alquilo C_1 a C_6 o acetato de vinilo. Aún más preferiblemente, dicho copolímero polar comprende un copolímero de etileno con acrilato de alquilo C_1 a C_4 , tal como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo, o cualquier mezcla de los mismos.

25 El LDPE insaturado, preferiblemente copolímero LDPE insaturado, de la Composición de Polímero, se produce preferiblemente a alta presión mediante polimerización radical. La polimerización a alta presión puede efectuarse en un reactor tubular o un reactor autoclave. Preferiblemente, es un reactor tubular. Cuando se prepara el copolímero LDPE insaturado en un procedimiento a alta presión, la polimerización se lleva a cabo generalmente a una presión de 100 a 400 MPa y a temperatura de 150 a $350^\circ C$. El MFR puede ajustarse usando, por ejemplo, un agente de transferencia de cadena durante la polimerización, o ajustando la temperatura o presión de reacción. La insaturación, preferiblemente el contenido de dobles enlaces C-C, puede ajustarse mediante las condiciones de polimerización, polimerizando el etileno junto con, por ejemplo, un co-monómero poli-insaturado, agente de transferencia de cadena, o ambos. La relación de alimentación entre C_2 y el co-monómero poli-insaturado y/o agente de transferencia de cadena puede usarse para manipular la cantidad de dobles enlaces C-C presentes en el copolímero LDPE insaturado. Preferiblemente, al menos el co-monómero poli-insaturado se usa para proporcionar la insaturación, preferiblemente dobles enlaces C-C. La polimerización a alta presión y el ajuste de las condiciones de procesado para proporcionar un MFR e insaturación deseadas, preferiblemente el contenido de dobles enlaces C-C, se conocen y se describen en la literatura.

35 El polímero insaturado (A) de la Composición de Polímero de la invención puede prepararse usando, entre otros, cualquier procedimiento y equipo de polimerización convencional, los medios convencionales como se describen arriba para proporcionar insaturación para controlar y ajustar las condiciones de procesado para alcanzar la insaturación deseada, preferiblemente el contenido de dobles enlaces C-C, del polímero polimerizado. El contenido de dobles enlaces puede diseñarse adicionalmente dependiendo de la realización deseada. El polímero LDPE insaturado como se define arriba, preferiblemente el copolímero LDPE insaturado, de la Composición de Polímero, se produce preferiblemente a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales libres (denominada como polimerización radical a alta presión). La polimerización a alta presión (HP) usable y el ajuste de las condiciones de procesado se conocen bien y se describen en la literatura, y pueden usarse fácilmente por un experto para proporcionar el equilibrio inventivo anterior. La polimerización a alta presión puede efectuarse en un reactor tubular o un reactor autoclave, preferiblemente en un reactor tubular. Un procedimiento HP preferible se describe debajo para la polimerización de etileno opcionalmente junto con uno o más co-monómero(s), preferiblemente al menos con uno o más co-monómero(s) poli-insaturado(s), en un reactor tubular para obtener un homopolímero o copolímero LDPE como se define arriba. El procedimiento puede adaptarse a otros polímeros también:

Compresión:

55 El etileno se alimenta a un compresor preferiblemente que permita el manejo de altas cantidades de etileno a temperatura controlada. Los compresores son normalmente un compresor de pistón o compresores de diafragma. El compresor es normalmente una serie de compresores que pueden funcionar en serie o en paralelo. Lo más común es 2-5 etapas de compresión. El etileno reciclado y los co-monómeros pueden

añadirse en puntos viables dependiendo de la presión. La temperatura es típicamente baja, normalmente en el intervalo de menos que 200°C o menos que 100°C.

Reactor tubular:

5 La mezcla se alimenta al reactor de tubo. La primera parte del tubo es para ajustar la temperatura de la alimentación de etileno; la temperatura normal es 150-170°C. Después se añade el iniciador radical. Como el iniciador radical, puede usarse cualquier compuesto o una mezcla del mismo que descomponga a radicales a una temperatura elevada. Los iniciadores radicales usables están disponibles comercialmente. La reacción de polimerización es exotérmica. Puede haber varios puntos de inyección del iniciador radical, por ejemplo, 1-5 puntos o más, proporcionados normalmente con bombas de inyección separadas. También puede haber puntos de inyección de monómero y/o co-monómero adicionales, por ejemplo, 1-5 puntos o más, con compresores separados. El reactor se enfría continuamente, por ejemplo, por agua o vapor. La mayor temperatura se llama temperatura pico y la menor temperatura se llama temperatura de iniciador radical.

15 Las temperaturas adecuadas oscilan de 80 a 350°C y la presión de 100 a 400 MPa. La presión puede medirse al menos en la etapa de compresión y después del tubo. La temperatura puede medirse en varios puntos durante todas las etapas. Usando diversos perfiles de temperatura seleccionados por un experto en la técnica, se permitirá controlar la estructura de la cadena de polímero, es decir, la Ramificación de Cadena Larga y la Ramificación de Cadena Corta, densidad, factor de ramificado, distribución de comonomeros, MFR, viscosidad, Distribución de Peso Molecular, etc. Por ejemplo, el MFR del polímero LDPE insaturado (A), preferiblemente copolímero LDPE insaturado, puede ajustarse usando, por ejemplo, agente de transferencia de cadena durante la polimerización, o ajustando la temperatura o presión de reacción. El reactor acaba de forma convencional con una válvula. La válvula regula la presión del reactor y despresuriza la mezcla de reacción de presión de reacción a presión de separación.

Separación:

25 La presión se reduce típicamente a aproximadamente 35 MPa (40 MPa) bars o por debajo. El polímero se separa de productos gaseosos tal como monómero no reaccionado y co-monómero(s) opcional(es) no reaccionado(s) y la mayoría de los productos gaseosos no reaccionados se recuperan. Normalmente los compuestos de bajo peso molecular, es decir, ceras, se eliminan del gas. La presión puede disminuirse adicionalmente para recuperar y reciclar los productos gaseosos no usados tales como etileno. El gas normalmente se enfría y se limpia antes del reciclado.

35 Entonces el fundido de polímero obtenido se presuriza normalmente mezclado y hecho bolitas. Los aditivos preferiblemente pueden añadirse en el mezclador. Detalles adicionales de la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización radical a alta presión pueden encontrarse en los documentos WO 93/08222, WO 9635732 y la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), págs. 383-410.

40 Cuando el copolímero LDPE insaturado de la invención se prepara, entonces, como se sabe bien, la insaturación, preferiblemente el contenido en dobles enlaces C-C, puede ajustarse polimerizando el etileno, por ejemplo, en presencia de uno o más co-monómero(s) poli-insaturado(s), agente(s) de transferencia de cadena, o ambos, usando la relación de alimentación deseada entre C2 y co-monómero poli-insaturado y/o agente de transferencia de cadena, dependiendo de la naturaleza y cantidad de dobles enlaces C-C deseados para el copolímero LDPE insaturado. Entre otros, el documento WO 9308222 describe una polimerización radical a alta presión de etileno con monómeros poli-insaturados, tales como unos α,ω -alcadienos, para aumentar la insaturación de un copolímero de etileno. El(los) doble(s) enlace(s) no reaccionado(s) proporciona(n) así grupos vinilos colgantes a la cadena de polímero formada en el sitio, donde el co-monómero poli-insaturado se incorporó por polimerización. Como un resultado, la insaturación puede distribuirse uniformemente a lo largo de la cadena de polímero en forma de polimerización aleatoria. Además, por ejemplo, el documento WO 9635732 describe la polimerización radical a alta presión de etileno y un cierto tipo de α,ω -divinilsiloxanos poli-insaturados. Además, como se sabe, el propileno puede usarse como un agente de transferencia de cadena para dar dichos dobles enlaces, a través de lo cual puede además copolimerizarse parcialmente con etileno.

El homopolímero LDPE insaturado alternativo puede producirse de forma análoga usando condiciones de procesado como para el copolímero LDPE insaturado, excepto en que el etileno se polimeriza solo en presencia de un agente de transferencia de cadena.

55 En una realización preferible adicional, el MFR₂ del polímero insaturado (A), preferiblemente un copolímero LDPE, es preferiblemente de 0,01 a 50 g/10 min, más preferiblemente es de 0,1 a 20 g/10 min, y lo más preferiblemente es de 0,2 a 10 g/10 min.

Un polímero insaturado (A) preferible, preferiblemente un copolímero LDPE, de la presente invención puede tener una densidad, en el orden de preferencia dado, de más que 0,860, más que 0,880, más que 0,900, más que 0,910, o de más que 0,915 g/cm³.

Un polímero insaturado (A) preferible adicional, preferiblemente un copolímero LDPE, de la presente invención puede tener una densidad de hasta 0,960 g/cm³, por ejemplo, menos que 0,955, por ejemplo menos que 0,950, por ejemplo menos que 0,945, por ejemplo menos que 0,940, por ejemplo menos que 0,935, o de menos que 0,930 g/cm³. El intervalo más preferido es de 0,915 a 0,930 g/cm³.

- 5 Más preferiblemente, el copolímero insaturado, preferiblemente el copolímero LDPE, de la Composición de Polímero puede contener co-monómero(s) en una cantidad total de hasta 30% en peso, por ejemplo de 0,05 a 25% en peso, o más preferiblemente de 0,1 a 15% en peso, en base a la cantidad del componente de polímero insaturado (A).

Usos finales y aplicaciones finales de la invención

10 I. Reticulado de polímeros

Los polímeros insaturados (A) de la Composición de Polímero son reticulables.

- 15 La invención se dirige adicionalmente al uso de compuestos de fórmula (I) de la invención como un agente generador de radicales libres (B) para modificar, es decir, al menos reticular los polímeros insaturados (A) por formación radical. Además, se proporciona un procedimiento para modificar el polímero insaturado (A) por reacción radical usando un agente generador de radicales libres, en donde dicho agente generador de radicales libres es un compuesto de fórmula (I).

- 20 Por consiguiente, la modificación de la composición de polímero comprende el reticulado del polímero insaturado (A) por reacción radical usando uno o más agentes generadores de radicales libres, en donde al menos un agente generador de radicales libres dicho es un compuesto de fórmula (I) como se define arriba.

El término "reticulado" es bien conocido y se usa normalmente en el campo del polímero y significa la formación, principalmente, de retículos interpoliméricos (puentes) por medio de reacción radical.

- 25 La cantidad del compuesto de fórmula (I) usada como un agente generador de radicales libres para el reticulado es preferiblemente como se define arriba en la descripción del Compuesto de fórmula (I) como un agente generador de radicales libres (B).

El reticulado puede llevarse a cabo de una manera conocida, típicamente a temperatura elevada, tal como 140°C o más, preferiblemente 150°C o más. Y dicha etapa puede efectuarse en condiciones atmosféricas o típicamente ligeramente presurizadas, por ejemplo, hasta 20 bar, por ejemplo, hasta aproximadamente 13 bar, de presión.

30 III. Aplicaciones finales

1. Artículo

El nuevo principio de la invención es altamente viable en una amplia variedad de aplicaciones finales de polímeros.

- 35 Por consiguiente, la invención proporciona adicionalmente un artículo que comprende la composición de polímero de la invención como se define arriba y debajo, preferiblemente bajo la anterior "II. Composición de Polímero" o en las reivindicaciones, que se denomina en este documento debajo como "composición de polímero de la invención".

1.1 Cable

- 40 En una realización preferible dicho artículo de la invención es un cable que comprende un conductor rodeado con una o más capas, en donde al menos una capa comprende dicha composición de polímero de la invención o una composición de polímero modificada de la invención.

El término "conductor" significa en este documento arriba y debajo que el conductor comprende uno o más alambres. Además, el cable puede comprender uno o más de dichos conductores. Preferiblemente el conductor es un conductor eléctrico.

- 45 En una realización del cable de la invención, al menos una capa es una capa aislante que comprende dicha composición de polímero de la invención o una composición de polímero modificada de la invención.

- 50 En otra realización del cable de la invención, al menos una capa es una capa semiconductor que comprende dicha composición de polímero de la invención o una composición de polímero modificada de la invención. "Capa semiconductor" significa en este documento que dicha capa comprende negro de carbono y tiene una resistividad por volumen de 100000 Ω-cm o por debajo cuando se mide a 23°C o 90°C, o, cuando se mide según la norma ISO 3915 usando una placa, tiene una resistividad por volumen de 100 Ω-cm o por debajo a 23°C, o de 1000 Ω-cm o por debajo a 90°C.

En una realización adicional, el cable de la invención comprende una capa de recubrimiento y opcionalmente una o más capas seleccionadas de una capa aislante y capa semiconductor rodeada por dicha capa de recubrimiento, en donde dicha capa de recubrimiento comprende dicha composición de polímero de la invención o una composición de polímero modificada de la invención.

- 5 Como una realización adicional del cable de la invención, se proporciona un cable de bajo voltaje que comprende una capa aislante y opcionalmente una capa de recubrimiento, en donde dicha capa aislante comprende dicha composición de polímero de la invención.

- 10 Como una realización adicional del cable de la invención, se proporciona un cable eléctrico que comprende al menos una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden, rodeado opcionalmente por una capa de recubrimiento, en donde al menos una de dichas capas, preferiblemente al menos la capa semiconductor interna y la capa aislante, comprende dicha composición de polímero de la invención.

- 15 En el contexto de la presente invención, un cable de bajo voltaje es un cable que opera en voltajes de 1 kV o inferiores. Un cable eléctrico se define por ser un cable de transferencia de energía que opera a cualquier voltaje, típicamente que opera a voltajes mayores de 1 kV. El voltaje aplicado al cable eléctrico puede ser alterno (AC), directo (DC) o transitorio (impulso). En una realización preferida, el cable eléctrico preparado según la presente invención se opera a voltajes superiores a 6 kV y se conocen, entre otros, como cables eléctricos de medio voltaje (MV), alto voltaje (HV) y extra alto voltaje (EHV), cuyos términos tienen un significado bien conocido e indican el nivel de operación de dicho cable.

- 20 Dicha capa semiconductor externa de dicho cable eléctrico de la invención puede ser no desmontable, es decir, unido y no desgarrable, o desmontable, es decir no unido y desgarrable. Dichos términos tienen significados bien conocidos en el campo del alambre y cable.

2. Procedimiento de preparación de un artículo

- 25 La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para producir un artículo usando dicha composición de polímero de la invención.

2.2. Procedimiento de preparación de un cable

- 30 Una realización preferible del procedimiento para preparar un artículo de la invención es un procedimiento para producir un cable que comprende las etapas de aplicar, preferiblemente por (co)extrusión, una o más capas de un conductor, cuyas capas comprenden una composición de polímero, en donde al menos una capa comprende dicha composición de polímero de la invención.

El término “(co)extrusión” significa en este documento que en caso de dos o más capas, dichas capas pueden extruirse en etapas separadas, o al menos dos o todas de dichas capas pueden coextruirse en una misma etapa de extrusión, como se sabe bien en la técnica.

- 35 En dicho procedimiento de la invención, los componentes de un material de capa se mezclan en un mezclador separado antes de introducirse al extrusor para producir dichas capas o se añaden directamente a un extrusor y se mezclan en él antes de formar una capa. Los aditivos y componentes adicionales pueden añadirse durante la etapa de mezclado. La mezcla en el extrusor se somete a una temperatura elevada, típicamente por encima del punto de fusión de los componentes de polímero y entonces se (co)extruyen en un conductor de una manera muy bien conocida en el campo. Por ejemplo, los extrusores y mezcladores convencionales pueden usarse en el procedimiento de la invención.

- 40 Un polvo de polímero, bolitas de polímero o fundido, que comprende dicha composición de polímero de la invención, puede usarse cada una igualmente en dicho procedimiento para preparar cables y pueden prepararse antes de su uso en la etapa de preparación de cable o pueden prepararse directamente en una línea de producción de cable durante un procedimiento de fabricación de cable. Por consiguiente, 1) polvo o bolitas preformadas de una composición de polímero de la invención pueden someterse a la línea de producción de cable; o 2) dicho compuesto de fórmula (I) puede añadirse junto con bolitas o polvo del polímero insaturado en una etapa de mezcla antes de formar la(s) capa(s) de cable. Dicha etapa de mezcla puede ser una etapa separada en un dispositivo de mezcla separado fijado a la línea de producción de cable que precede la etapa de formación de capa de cable, por ejemplo, una etapa de extrusión. De forma alternativa, el compuesto de fórmula (I) puede añadirse durante la etapa de formación de capa, por ejemplo, en un extrusor, a través del cual puede introducirse al extrusor junto con o después de la adición de polvo de polímero o bolitas de polímero. El punto de adición en un extrusor no está limitado, a través del cual el compuesto de fórmula (I) puede añadirse a la entrada del extrusor o a un punto de alimentación tardío fijado al extrusor. Por consiguiente, la adición de compuesto de fórmula (I) puede tener lugar en el momento en que el material de polímero está en estado sólido no fundido, parcialmente fundido o fundido, es decir, una mezcla fundida. La mezcla fundida obtenida de un material de capa se (co)extruye entonces en un conductor para formar una capa de cable. En un procedimiento de preparación de cable preferido de la invención, un cable de bajo voltaje o, más preferiblemente, un cable eléctrico de la invención como

se define arriba bajo 1.1., se produce cable. El cable obtenido puede procesarse adicionalmente para la aplicación de uso final.

5 Típicamente el cable de la invención se reticula después de la formación de capas de cable. La invención proporciona adicionalmente un procedimiento (C1) para reticular un cable por reacción radical usando un compuesto de fórmula (I), que comprende la etapa de:

(i) aplicar al menos una capa que comprende una composición de polímero de la invención en un conductor,

(ii) reticular por reacción radical dicha al menos una capa; y

(iii) recuperar el cable reticulado de una manera convencional para uso adicional;

10 Preferiblemente dicho reticulado se efectúa produciendo metano como un producto de descomposición de dicha etapa de reticulado en una cantidad de menos que 300 ppm (peso), cuando se determina según un método descrito debajo como "protocolo de análisis GC". Preferiblemente dicha etapa de reticulado (C1) se lleva a cabo sin producir metano como un producto de descomposición de dicha etapa de reticulado.

15 En el procedimiento de reticulado anterior de la invención, las condiciones de reticulado pueden variar dependiendo, entre otros, de los materiales usados y el tamaño del cable. El reticulado de la invención se efectúa, por ejemplo, de una manera conocida preferiblemente a una temperatura elevada. Preferiblemente la temperatura más baja en una capa de cable durante la etapa de reticulado es superior a 140°C, más preferiblemente superior a 150°C, tal como 160-210°C. El reticulado puede llevarse a cabo en un medio líquido o gaseoso, tal como en un gas inerte, tal como N₂, atmósfera. La presión durante la etapa de reticulado de la invención es típicamente hasta 20 bar, preferiblemente hasta 13 bar, tal como 10-15 bar, en atmósfera inerte.

25 Una realización preferible adicional del procedimiento de reticulado de la invención comprende una etapa adicional de enfriamiento del cable reticulado bajo condiciones presurizadas en un medio de enfriamiento, por ejemplo, en gas o líquido tal como N₂, aceite o agua. El enfriamiento se efectúa en una zona de enfriamiento, que puede integrarse opcionalmente con la zona de reticulado precedente, por ejemplo, en un tubo de vulcanizado conocido. Solo como un ejemplo, puede mencionarse el tubo de vulcanizado catenarior continuo (CCV). La temperatura de la capa más cercana al conductor es típicamente inferior a 200°C, por ejemplo, 160-190°C, al principio de la zona/etapa de enfriamiento. La presión durante la etapa de enfriamiento de la invención se mantiene típicamente por encima de la presión atmosférica, por ejemplo hasta 20 bar, preferiblemente hasta 13 bar, tal como 10-12 bar. El cable se quita de la etapa de enfriamiento presurizado, cuando la temperatura de las capas de cable está claramente por debajo del punto de fusión del material de la capa de polímero del mismo. Por consiguiente, el cable reticulado de la invención puede dejar la etapa de enfriamiento presurizado de la invención, por ejemplo, cuando la temperatura del conductor de dicho cable está por debajo de 110°C dependiendo del material de polímero de capa, preferiblemente entre 70-90°C, a la salida de la zona de enfriamiento presurizado.

40 La etapa de reticulado y enfriamiento se lleva a cabo normalmente bajo condiciones presurizadas para evitar la formación de huecos debido a los productos de descomposición volátiles de, por ejemplo, peróxidos. En una realización preferible del procedimiento de reticulado de la invención, permite así eliminar el cable reticulado y enfriado de la zona de enfriamiento presurizado a una temperatura mayor que en la técnica anterior, cuando se mide desde el conductor. Además, preferiblemente, el enfriamiento puede efectuarse a menores presiones comparado con la técnica anterior.

Opcionalmente, si se desea, el cable reticulado de la invención puede someterse a una etapa de enfriamiento no presurizado adicional después de dicha etapa de enfriamiento presurizado, para el enfriamiento adicional del cable.

45 El procedimiento de preparación de cable de la invención comprende opcionalmente una etapa de recuperación adicional de la etapa que viene desde la etapa de enfriamiento. La recuperación puede efectuarse enrollando el cable en un tambor de cable de una manera conocida.

50 En una realización adicional del procedimiento de la invención, el cable obtenido de la etapa de enfriamiento y recuperado opcionalmente, por ejemplo, enrollado a un tambor de cable, puede someterse opcionalmente, si se necesita en algunas aplicaciones, a una etapa de desgasificado posterior, entre otros, para eliminar o reducir cualquier producto de descomposición volátil que posiblemente resulte de dicha etapa de reticulado de la invención. En dicha etapa de desgasificado el cable de la invención se expone preferiblemente o bien a temperatura ambiente o temperatura elevada durante un periodo de tiempo. Solo como un ejemplo, dicha temperatura de desgasificado puede ser, por ejemplo, 50-80°C, para un periodo de tiempo de una a cuatro semanas. En una realización del procedimiento de reticulado, dicha etapa de desgasificado puede acortarse considerablemente o incluso evitarse debido al nivel disminuido de dichos sub-productos volátiles.

El cable de la invención producido por el procedimiento anterior de la invención puede finalmente procesarse adicionalmente, por ejemplo, protegerse con una capa protectora, y/o cubrirse opcionalmente por una capa de recubrimiento en una etapa de acabado posterior de una manera conocida y recuperarse para el uso final del mismo.

5 La invención proporciona así además un cable reticulado que comprende una composición de polímero reticulado como se define arriba, preferiblemente un cable de bajo voltaje o cable eléctrico reticulado, más preferiblemente un cable eléctrico reticulado, como se define arriba. Preferiblemente dicho cable reticulado es obtenible por cualquiera de los procedimientos de reticulado como se define arriba.

10 En una realización de un procedimiento reticulado de la invención se produce un cable eléctrico reticulado que se selecciona de un cable MV reticulado, en donde el menor grado de reticulado en una(s) capa(s) de cable encuentra los requisitos como se especifica en la norma IEC 60502, o un cable HV reticulado, en donde el menor grado de reticulado en una(s) capa(s) de cable encuentra los requisitos como se especifica en la norma IEC 60840, cuyas especificaciones son bien conocidas en el campo de Alambre y Cable.

15 Las composiciones ventajosas de la invención contienen agentes generadores de radicales libres que pueden usarse para mejorar la calidad de los productos, por ejemplo, en procedimientos de producción de cable. Debido a la presente invención, la cantidad de huecos en los productos de polímero, tal como capas de cable, pueden reducirse o incluso evitarse, ya que se forman menos o ningún producto de descomposición volátil. Además, la invención también permite la mejora en la capacidad de procesado del cable, entre otros, en términos de procesado más seguro y rápido. Por ejemplo, el procedimiento de reticulado de la invención puede ser más rápido y/o más económico, ya que tanto las etapas de enfriamiento y/o desgasificado pueden llevarse a cabo en un tiempo reducido y/o de una manera consumidora de menos energía, si se desea.

Métodos de determinación

25 A menos que se afirme otra cosa, los métodos de determinación posteriores se usaron para determinar las propiedades definidas generalmente en la parte de descripción y reivindicaciones y en la parte experimental.

Índice de Fusión

30 El índice de fusión (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la capacidad de flujo, y por tanto la capacidad de procesado, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fusión, menor será la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190°C para polietilenos y puede determinarse a diferentes cargas tal como 2,16 kg (MFR₂) o 21,6 kg (MFR₂₁). El MFR se determina a 230°C para polipropilenos.

Densidad

35 La densidad se midió según la norma ISO 1183D. El preparado de muestra se ejecutó según la norma ISO 1872-2.

Cantidad de dobles enlaces en la Composición de Polímero o en el polímero insaturado

40 Este método se aplica tanto para la Composición de Polímero como para el polímero insaturado (A). Ambos se denominan debajo como una Composición o un polímero, respectivamente. El procedimiento para la determinación de la cantidad de dobles enlaces/1000 átomos de C se basa en el método ASTM D3124-72. En ese método, se da una descripción detallada para la determinación de grupos vinilideno/1000 átomos de C en base a 2,3-dimetil-1,3-butadieno. El procedimiento de preparación de la muestra descrita se ha aplicado además para la determinación de grupos vinilo/1000 átomos de C, grupos vinilideno/1000 átomos de C grupos *trans*-vinileno/1000 átomos de C en la presente invención. Sin embargo, para la determinación del coeficiente de extinción para estos tres tipos de dobles enlaces, se han usado los siguientes tres compuestos: 1-deceno para vinilo, 2-metil-1-hepteno para vinilideno y *trans*-4-deceno para *trans*-vinileno, y se siguió el procedimiento como se describe en la norma ASTM-D3124, sección 9.

La cantidad total de dobles enlaces se analizó por medio de espectrometría IR y se dio como la cantidad de enlaces vinilo, enlaces vinilideno y enlaces *trans*-vinileno por 1000 átomos de carbono.

50 La composición o polímero a analizar se presionó a películas finas con un espesor de 0,5-1,0 mm. Se midió el actual espesor. Se llevó a cabo un análisis FT-IR en un Perkin-Elmer 2000. Se grabaron cuatro barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

55 Se dibujó una línea base de 980 cm⁻¹ a alrededor de 840 cm⁻¹. Las alturas de los picos se determinaron a alrededor de 888 cm⁻¹ para el vinilideno, alrededor de 910 cm⁻¹ para el vinilo y alrededor de 965 cm⁻¹ para el *trans*-vinileno. La cantidad de dobles enlaces/1000 átomos de carbono se calculó usando las siguientes fórmulas:

Vinilideno/1000 átomos de C = $(14 \times A)/(18,24 \times L \times D)$

Vinilo/1000 átomos de C = $(14 \times A)/(13,13 \times L \times D)$

Trans-vinileno/1000 átomos de C = $(14 \times A)/(15,14 \times L \times D)$

En donde

5 A: absorbancia (altura del pico)

L: espesor de la película en mm

D: densidad del material (g/cm^3)

La cantidad de grupos vinilo que se originan a partir del co-monómero poli-insaturado por 1000 átomos de carbono se determinó y se calculó como sigue:

- 10 El polímero a analizar y un polímero de referencia se han producido en el mismo reactor, básicamente usando las mismas condiciones, es decir, similares temperaturas pico, presión y velocidad de producción, pero con la única diferencia de que se añade el co-monómero poli-insaturado al polímero a analizar y no se añade al polímero de referencia. La cantidad total de grupos vinilo de cada polímero se determinó por medidas FT-IR, como se describe arriba. Entonces, se asume que el nivel base de grupos vinilo, es decir,
- 15 los formados por el procedimiento y a partir de los agentes de transferencia de cadena que resultan en grupos vinilo (si están presentes), es la misma para el polímero de referencia y el polímero a analizar con la única excepción de que en el polímero a analizar además se añade un co-monómero poli-insaturado al reactor. El nivel base se resta entonces de la cantidad medida de grupos vinilo en el polímero a analizar, dando así por resultado la cantidad de grupos vinilo/1000 átomos de C, que resultan del co-monómero
- 20 poli-insaturado.

Procedimiento de calibrado para la medida del contenido de dobles enlaces de un compuesto de bajo peso molecular insaturado (iii), si están presentes (denominado debajo como Compuesto).

- 25 La absorptividad molar para el Compuesto (por ejemplo, un compuesto reforzador de reticulado o retardador de quemadura como se ejemplifica en la parte de descripción) puede determinarse según la norma ASTM D6248-98. Se preparan al menos tres disoluciones del Compuesto en CS_2 (disulfuro de carbono). Las concentraciones usadas de las disoluciones están cerca de 0,18 mol/l. Las disoluciones se analizan con FTIR y se barren con resolución de 4 cm^{-1} en una celda líquida con longitud de paso de 0,1 mm. Se mide la intensidad máxima del pico de absorbancia que se refiere al resto insaturado del(de los) Compuesto(s) (cada tipo de doble enlace carbono-carbono presente).

- 30 La absorptividad molar, B, en litros/molxmm para cada disolución y tipo de doble enlace se calcula usando la siguiente ecuación:

$$B = (1/CL) \times A$$

C = concentración de cada tipo de doble enlace carbono-carbono a medir, mol/l

L = espesor de la celda, mm

- 35 A = absorbancia máxima (altura del pico) del pico de cada tipo de doble enlace carbono-carbono a medir, mol/l.

Se calcula el promedio de la absorptividad molar, B, para cada tipo de doble enlace. El promedio de absorptividad molar, B, de cada tipo de doble enlace carbono-carbono puede usarse entonces para el cálculo de la concentración de dobles enlaces en el polímero de referencia y las muestra de polímero a analizar.

40 **Contenido de gel**

El contenido en gel se determinó según la norma ASTM D 2765-01, método A, usando una muestra reticulada que consiste en la composición de polímero en ensayo y se preparó según la "**Preparación de muestras, reticulado**" debajo.

El contenido de gel en un cable se lleva a cabo usando la norma ASTM D 2765-01, método B.

- 45 Los métodos A y B dan resultados comparables.

Protocolo de análisis GC

En las definiciones de los Compuestos, las composiciones de Polímero, cables y procedimiento de preparación y métodos de modificación de los mismos como se define arriba y en las reivindicaciones más

abajo, el contenido de compuestos volátiles, por ejemplo CH₄, dado en ppm (peso) o como "ausente", se determina por cromatografía de gases (GC) de una muestra que está modificada, por ejemplo, reticulada.

5 El ensayo se usa para determinar el contenido en compuestos volátiles producidos, por ejemplo, metano, de un agente generador de radicales libres. El agente generador de radicales libres de ensayo se usa en una cantidad tal con la que se alcance un grado de reticulado expresado como contenido en gel de 50%, preferiblemente un contenido en gel de al menos 50%. Las condiciones de reticulado de la muestra no son críticas y pueden efectuarse por ejemplo, como se describe debajo en "**Preparación de muestras, reticulado**".

10 Los compuestos volátiles se miden tomando un espécimen de muestra de 1 g con un espesor de 1,5 mm de una, por ejemplo, composición reticulada modificada, por ejemplo una placa o cable. En el caso de un cable que comprende una(s) capa(s) reticulada, el espécimen de muestra se toma de un material de capa de una muestra de cable reticulado y enfriado que se toma a la salida de una zona de reticulado/enfriamiento, tal como a la salida de un tubo de vulcanizado, después de la etapa de enfriamiento presurizado de una manera conocida por un experto.

15 La recogida de compuestos volátiles de dicho espécimen de muestra (a una cámara de aire, véase debajo) se comienza dentro de la hora después de pararse la etapa de modificación, o en caso de un cable reticulado y enfriado, dentro de la hora después de que la muestra de cable se toma a la salida de una zona de reticulado/enfriamiento.

20 Un espécimen de muestra de un espesor de 1,5 mm y de un peso de 1 g se corta del medio de una placa que es 100 mm de ancha y 100 mm de larga. La muestra obtenida (espécimen) se coloca en una cámara de aire de 120 ml con una copa corrugada de aluminio con sello y tratado con calor a 60°C durante 1,5 h para recoger cualquier compuesto volátil gaseoso presente en dicha muestra. Entonces, 0,3-0,5 ml del gas capturado en el bote de muestra se inyecta en un cromatógrafo de gases, en donde la presencia y contenido de los compuestos volátiles, por ejemplo, metano, que se desean medir de una forma conocida.

25 Se analizan muestras dobles, y una "muestra cero" sin agente generador de radicales libres/modificación se usa como una referencia. El instrumento usado en este documento fue un Varian 3400 con una columna de Al₂O₃/Na₂SO₄ de 0,53 mm x 50 m, suministrada por Chrompack.

Espécimen de un cable

30 Un espécimen de muestra de un espesor de 1,5 mm y de un peso de 1 g se corta en una dirección axial de dicha muestra de cable a partir de la distancia media (en dirección radial) del anillo de capa(s) de polímero que rodea el conductor de dicha muestra de cable (es decir, a la distancia de ½ radio de dicho anillo de capa de cable). La recogida y determinación de compuestos volátiles se llevó a cabo como se describe arriba.

Espécimen de una placa

35 El contenido en compuestos volátiles, por ejemplo CH₄, dado en ppm (peso) o como "ausente" se determina por cromatografía de gases (GC) a partir de una placa de muestra que se modifica, por ejemplo, reticulada según el protocolo descrito en la sección titulada "Preparación de muestras, reticulado" arriba. La composición de ensayo contiene 2 partes de peróxido de ensayo y 100 partes de polímero de ensayo (es decir, suficiente para provocar un grado de reticulado de 50% o más).

40 Un espécimen de muestra de un espesor de 1,5 mm y de un peso de 1 g se corta de la mitad de una placa que es 100 mm de ancho y 100 mm de largo. La recogida y determinación de compuestos volátiles se lleva a cabo como se describe arriba.

Materiales

45 En cada ensayo para referencias y para ejemplos de esta aplicación, la disposición de ensayo para el polímero de referencia, es decir, el polímero sin ningún aditivo añadido tal como peróxido orgánico, y para las composiciones ensayadas, es decir, el polímero de referencia que contienen el peróxido orgánico, fue el mismo.

El polímero insaturado: el polímero es un poli(etilen-co-1,7-octadieno)

Fabricación de poli(etilen-co-1,7-octadieno)

50 El etileno se comprimió en un pre-compresor de 5 etapas y un hiper-compresor de 2 etapas con enfriamiento intermedio para alcanzar una presión de reacción inicial de alrededor de 2950 bar. El rendimiento del compresor total fue alrededor de 30 toneladas/hora. En el área del compresor se añadieron aproximadamente 120 kg de propileno/hora como agente de transferencia de cadena para mantener un MFR de 3,2 g/10 min. La mezcla comprimida se calentó a aproximadamente 165°C en una sección de precalentamiento de un reactor tubular de tres zonas de alimentación frontal con un diámetro interno de alrededor de

55 40 mm y una longitud total de alrededor de 1200 metros. Una mezcla de iniciadores de radical peróxido

5 disponibles comercialmente disueltos en isododecano se inyectó justo después del precalentador en una cantidad suficiente para que la reacción de polimerización exotérmica alcanzara la temperatura pico de alrededor de 280°C después de lo cual se enfrió a aproximadamente 250°C. Las posteriores 2ª y 3ª temperaturas de reacción pico fueron alrededor de 280°C y alrededor de 270°C, respectivamente, con un enfriamiento entre ellas a aproximadamente 250°C. La mezcla de reacción se despresurizó mediante una válvula de presión, se enfrió y el polímero se separó del gas no reaccionado.

El polímero obtenido tenía un número total de dobles enlaces de carbono C-C de 1,286/1000 C y el número de grupos vinilo fue 0,994 grupos vinilo/1000 C. La densidad del material fue 920 kg/m³ y el MFR (2,16 kg) = 3,2 g/10 min.

10 El polímero insaturado de arriba se usó en el ensayo de los ejemplos de la invención que contienen compuestos (I) de la invención como el agente de reticulado, ejemplos comparativos con dicumilperóxido como el agente de reticulado y el ejemplo de referencia que no contiene agente de reticulado.

El peróxido orgánico de referencia comercial, dicumilperóxido, se suministró por AkzoNobel.

Preparación de muestras, impregnado

15 Las bolitas de polietileno de ensayo se molieron a un polvo fino en un molinillo Retsch con un tamiz de 1,5 mm. El polvo obtenido se impregnó con el peróxido de ensayo disuelto en una disolución de pentano hasta que el pentano se hubo evaporado para dar un polvo seco del peróxido de ensayo y el polímero de ensayo. El contenido de la composición de ensayo fue 3 partes de peróxido de ensayo y 100 partes de polímero de ensayo cuando el contenido en gel de la composición de ensayo reticulada se ensayó como se describe debajo. El contenido de la composición de ensayo fue 2 partes de peróxido de ensayo y 100 partes de polímero de ensayo cuando el contenido en compuestos volátiles se determinó como se describe en el protocolo de análisis GC.

Preparación de muestras, reticulado

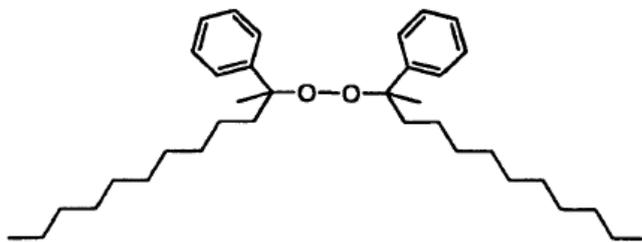
25 Las placas de ensayo tenían las siguientes dimensiones y ciclo de reticulado. Las placas eran 100 mm de largas, 100 mm de anchas y 0,1 mm de espesor cuando se usaron para la determinación del contenido en gel como se describe debajo, y 100 mm de larga, 100 mm de anchas y 1,5 mm de espesor cuando se determinó el contenido de compuestos volátiles como se describe en el protocolo de análisis GC debajo. El reticulado se llevó a cabo en una prensa Specac, donde la composición se dejó a 120°C durante 1 min a 5 bar, después la temperatura se aumentó con 60°C/min durante 1 min para alcanzar los 180°C a 5 bar, y se mantuvo a 180°C a 5 bar durante 12 min, seguido por enfriamiento a temperatura ambiente durante 30 min a 5 bar.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Preparación de di-(1-metil-1-fenilundecil)peróxido

35 (R¹, R^{1'} = fenilo; R², R^{2'} = metilo; R³, R^{3'} = decilo)



(Ib)

A. Alcohol de 1-metil-1-fenilundecilo

40 A una suspensión de 2,43 g (0,1 moles) de virutas de magnesio en 10 ml de dietiléter se añadieron 0,1 ml de 1,2-dibromoetano y la mezcla se agitó. Se añadieron en gotas 22,17 g (0,1 moles) de 1-bromodecano en 20 ml de dietiléter y la mezcla se puso a reflujo durante 15 minutos, después se enfrió. Se añadieron 9,61 g (0,08 moles) de acetofenona en 20 ml de dietiléter mientras se enfriaba en un baño de hielo. El baño de hielo se quitó y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. La

mezcla se vertió entonces en una suspensión de 30 g de cloruro de amonio en 150 ml de agua y 100 g de hielo mientras se agitaba vigorosamente. La mezcla se filtró, la fase de éter se separó y la fase acuosa se extrajo dos veces con 50 ml de éter. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron con agua, NaHSO_3 al 10%, salmuera, se secaron y se evaporaron para dar 22,48 g de aceite claro. El aceite se purificó por cromatografía de columna seca usando pentano. El eluyente se evaporó dando 17,22 g (82%) de alcohol de 1-metil-1-fenilundecilo como un aceite incoloro viscoso.

B. Hidroperóxido de 1-metil-1-fenilundecilo

Se disolvieron 10,50 g (0,04 moles) de alcohol de 1-metil-1-fenilundecilo en 50 ml de diclorometano, se enfrió en un baño de hielo, se añadieron 10,6 ml (12,29 g, 0,08 moles) de bromuro de trimetilsililo y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo protección de la humedad. La disolución se diluyó con 100 ml de éter y se lavó cuatro veces con 50 ml de agua, salmuera, se secó y se evaporó para dar 2-fenil-2-bromododecano en bruto. Se añadieron 35 ml de peróxido de hidrógeno 2,3 M en THF (0,08 moles) al bromuro de 2-fenil-2-dodecilo y la mezcla se enfrió en baño de hielo. Se añadieron 8,84 g (0,04 moles) de trifluoroacetato de plata. Se añadieron 70 ml de NaHCO_3 concentrado y la mezcla se filtró. El matraz de reacción y la torta de filtrado se enjuagaron con dietiléter. La fase acuosa se separó y la fase orgánica se lavó con NaHCO_3 concentrado, 50 ml de agua, salmuera, se secó y se evaporó para dar un aceite. El aceite se purificó por cromatografía de columna rápida usando 2:8 éter:pentano como eluyente. El rendimiento de hidroperóxido de 1-metil-1-fenilundecilo fue 30%.

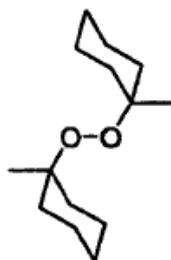
C. Di-(1-metil-1-fenilundecil)peróxido

Se disolvieron 0,942 g (3,6 mmoles) de alcohol de 1-metil-1-fenilundecilo en 5 ml de diclorometano, se añadió 1 ml de bromuro de trimetilsililo (7,2 mmoles) y la mezcla se agitó durante 1 h bajo protección de la humedad. La disolución se diluyó con 15 ml de dietiléter, se lavó con agua (3x10 ml), 15 ml de salmuera, se secó y se evaporó para dar 1,18 de 2-fenil-2-bromododecano en bruto. Se disolvieron 795 mg de trifluoroacetato de plata (3,6 mmoles) en 5 ml de THF. Al bromuro en bruto se añadieron 500 mg de hidroperóxido de 1-metil-1-fenilundecilo (1,8 mmoles) disueltos en 10 ml de THF. Esta mezcla se enfrió en un baño de hielo-sal a -15°C y la disolución de trifluoroacetato de plata se añadió con una pipeta. Se añadieron entonces 2 ml de salmuera, seguido por 10 ml de NaHCO_3 concentrado. La mezcla de reacción se agitó y se filtró. El matraz de reacción y la torta de filtrado se enjuagaron con 15 ml de dietiléter. La fase acuosa se separó y la fase orgánica se lavó con NaHCO_3 concentrado, 15 ml de agua, 15 ml de salmuera, se secó y se evaporó para dar 1,40 g de un aceite amarillento. La purificación se hizo usando una mezcla 1:9 de éter:pentano como eluyente. El rendimiento fue 409 mg (43%). RMN^{-13}C (CDCl_3) δ 14,33, 22,91, 23,96, 24,06, 24,19, 29,55, 29,72, 29,82, 30,24, 32,13, 40,68, 40,97, 84,18, 126,16, 126,69, 127,86, 145,59, 145,71.

Ejemplo 2

35 Preparación de di(1-metil-ciclohexil)peróxido

($\text{R}^1 = \text{metilo}$; $\text{R}^2 + \text{R}^3$ forman junto con C^1 un anillo ciclohexilo y $\text{R}^1 = \text{metilo}$; $\text{R}^2 + \text{R}^3$ forman junto con $\text{C}^{1'}$ un anillo ciclohexilo)



A. Di(1-metil-ciclohexil)peróxido

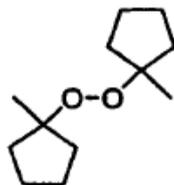
Se colocó 1-metilciclohexanol (30 g, 0,26 moles) en un matraz de fondo redondo con tres cuellos de 100 ml y se agitó. El matraz se enfrió en un baño de salmuera/hielo, ajustado a un embudo de adición y se ajustó con un suministro estático de N_2 . El embudo de adición se cargó con ácido sulfúrico al 98% (16,14 ml) y agua (6,45 ml) dando una disolución de ácido sulfúrico al 70%. Ésta se añadió en gotas al 1-metilciclohexanol y se agitó de forma continuada para dar una mezcla marrón viscosa. El baño se recargó con hielo/salmuera, se enjuagó el embudo de adición con agua y se recargó con peróxido de hidrógeno al 35% (6,98 mL, 0,125 moles) y se añadió en gotas. La disolución se separó en dos fases. Se añadió ciclohexanol (150 ml) y la mezcla se transfirió a un embudo de separación. La fracción acuosa se extrajo con otra parte de ciclohexano (150 ml) y las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con NaOH 1M (2x100 ml), agua (2x150 ml), se secaron y se evaporaron para dar un aceite incoloro viscoso. (12,98 g). El

aceite se absorbió en gel de sílice, después se colocó en una columna de gel de sílice y se eluyó con ciclohexano. Después de la evaporación a presión reducida, se obtuvieron 0,7 g de aceite incoloro de di-(1-metil-ciclohexil)peróxido. RMN-¹³C (CDCl₃) δ 22,45, 25,01, 25,95, 35,39, 78,58

Ejemplo 3

5 Preparación de di-(1-metil-ciclopentil)peróxido

(R¹ = metilo; R² + R³ forman junto con C¹ un anillo ciclopentilo y R¹ = metilo; R² + R³ forman junto con C¹ un anillo ciclopentilo)



A. Di(1-metil-ciclopentil)peróxido

- 10 Se equipó un matraz de fondo redondo con tres cuellos de 250 ml y un embudo de adición de 50 ml y el matraz se enfrió a <0C. Se añadieron 30 g de 1-metilciclopentanol (0,3M, 1 EQ) al matraz. Se preparó una disolución de H₂SO₄ al 70% y se enfrió en un baño de hielo. El H₂SO₄ (12,71 ml, 0,91M, 3 EQ) se añadió en gotas durante 15 minutos y la mezcla de reacción se agitó durante ~2,5 horas para permitir que todo el 1-metilciclopentanol se disolviera. Con la reacción agitándose, se añadieron en gotas 8,11 ml de H₂O₂ al 35% (peso) (0,24M, 0,8 EQ) durante 15 minutos. La reacción se dejó agitar toda la noche. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación y se extrajo tres veces con 50 ml de pentano cada vez. 15 Las fases orgánicas se recogieron y la acuosa se dejó a un lado. Las fases orgánicas se extrajeron 3 veces con 50 ml de NaOH 1N cada vez para eliminar el ácido en exceso. La fase orgánica se recogió, se secó y se concentró. El residuo se purificó por cromatografía en una columna de sílice usando pentano como la fase móvil. Las fracciones de producto se concentraron para dar 973 mg de di(1-metil-ciclopentil)peróxido como un aceite incoloro. RMN-¹³C (CDCl₃) δ 24,43, 24,75, 37,13, 89,23.

Contenido en gel

El contenido en gel del copolímero LDPE preparado como se describe arriba se determinó según el método de arriba y los resultados se muestran debajo (Tabla 1.)

25 Tabla 1. Contenido en gel

Ejemplo	Contenido en gel (%)
Polímero de referencia sin peróxido	0
lb	51
la	62
la'	82

Análisis GC

- 30 El análisis GC se realizó para evaluar la cantidad de CH₄ formado. El ejemplo se compara con una muestra que usa dicumilperóxido, que representa la disolución convencional usada hoy. Los resultados se presentan debajo (Tabla 2).

Tabla 2. Análisis GC del contenido de CH₄

Ejemplo	Contenido de CH ₄ (ppm)
Dicumilperóxido	719 (contenido en gel de 93%)
la'	<5* (contenido en gel de 84%)*

* a valores menores que 5 ppm la cantidad de metano es tan pequeña que el ruido enmascara una lectura segura. El valor menor que 5 ppm se considera que representa por lo tanto metano no formado.

Ejemplo de preparación del cable reticulado de la invención:

- 5 Un cable eléctrico que comprende una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa para ensayo experimental, se prepara coextruyendo en un conductor dichas capas en el orden dado usando una línea de extrusión convencional y condiciones de extrusión convencionales.
- Los materiales de capa son clases de polímero convencional y cada capa comprende un compuesto peróxido de la invención como un agente de reticulado.
- 10 El material semiconductor usado en el cable, tanto como semiconductor interno como externo, es un polímero poli(etilen-co-butilacrilato) (con un contenido en butilacrilato de 17% en peso) que contiene el 40% en peso de un negro de horno. La composición es estabiliza con un antioxidante del tipo poliquinolina y contiene 1% en peso del peróxido de la invención como un agente de reticulado.
- La capa aislante intermedia está formada de polietileno de baja densidad LDPE ($MFR_2 = 2 \text{ g/10 min}$) que contiene 2% en peso del peróxido de la invención y 0,2% en peso de 4,4'-tiobis(2-terc-butil-5-metilfenol).
- 15 El cable obtenido se somete inmediatamente después de la extrusión a un tubo de vulcanizado convencional y se reticula de una manera conocida usando condiciones de reticulado bien conocidas. Después del reticulado, el cable se enfría entonces en la zona de enfriamiento de dicho tubo de vulcanizado a una presión y temperatura deseadas. La etapa de enfriamiento se para cuando se alcanza la temperatura deseada medida a partir del conductor. Típicamente, la etapa de enfriamiento puede efectuarse a una menor presión y/o la etapa de enfriamiento puede pararse a una mayor temperatura del conductor en comparación con el correspondiente cable reticulado con el mismo contenido de gel, pero usando dicumilperóxido como el agente de reticulado. La capa reticulada y enfriada se enrolla en un tambor de cable y se transfiere a una etapa de desgasificado para eliminar el contenido de compuesto(s) volátil(es), si los hay. Esta etapa puede hacerse típicamente a una menor temperatura y/o un periodo más corto en comparación al correspondiente cable reticulado con el mismo contenido en gel, pero usando dicumilperóxido como un agente de reticulado.
- 20
- 25

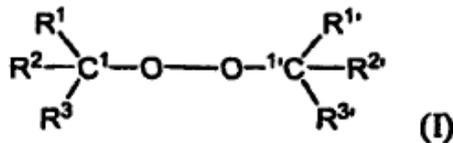
REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero que comprende

A) un polímero insaturado, y

B) un compuesto generador de radicales libres

5 - en donde el compuesto generador de radicales libres es un compuesto de fórmula (I)



en donde

- R^1 y $R^{1'}$ son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente saturado, sustituido o no sustituido; o hidrocarbilo aromático sustituido o no sustituido;

10 - en donde cada uno de dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, o hidrocarbilo aromático comprende opcionalmente uno o más heteroátomos;

y

15 - en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido, o hidrocarbilo aromático sustituido, comprende independientemente 1 a 4 sustituyentes seleccionados de un grupo funcional, o hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional; o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional;

- R^2 , $R^{2'}$, R^3 y $R^{3'}$ son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido; o hidrocarbilo aromático sustituido o no sustituido;

20 - en donde cada uno de dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, o hidrocarbilo aromático, comprende opcionalmente uno o más heteroátomos; y

- en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado sustituido, o hidrocarbilo aromático sustituido, comprende independientemente 1 a 4 sustituyentes seleccionados de un grupo funcional, un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional; o un hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; o

25 - R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos de C; resto heteroanular saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos anulares que comprende 1 a 6 heteroátomos seleccionados de O, N, P, S o Si; o resto anular aromático no sustituido o sustituido de 3 a 14 átomos de C que comprende opcionalmente 1 a 4 heteroátomos;

30 - en donde dicho sistema anular carbocíclico, heteroanular o anular aromático se condensa opcionalmente con otro sistema anular que tiene 4 a 14 átomos anulares; y

35 - en donde dicho sistema anular carbocíclico sustituido, heteroanular o anular aromático comprende 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de un grupo funcional, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional; o un hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; o

40 - $R^{2'}$ y $R^{3'}$ junto con el átomo de carbono ($C^{1'}$) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos de C; resto heteroanular saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos anulares que comprende 1 a 6 heteroátomos seleccionados de O, N, P, S o Si; o resto anular aromático no sustituido o sustituido de 3 a 14 átomos de C que comprende opcionalmente 1 a 4 heteroátomos;

- en donde dicho sistema anular carbocíclico, heteroanular o anular aromático se condensa opcionalmente con otro sistema anular que tiene 1 a 14 átomos anulares; y

- en donde dicho sistema anular carbocíclico sustituido, heteroanular y anular aromático comprende 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de un grupo funcional, un hidrocarbilo saturado o par-

cialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional; o un hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; o

5 - R^2 y R^2 forman juntos un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, bivalente, que contiene opcionalmente 1 a 4 heteroátomos, en donde R^2 está unido a C^1 y R^2 a C^1 , respectivamente, formando junto con $-C^1-O-O-C^1-$ un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, de 3 a 14 átomos de C, que comprende opcionalmente, además de dichos al menos dos átomos de O, 1 a 4 heteroátomos adicionales; en donde dicho sistema anular carbocíclico o heteroanular se condensa opcionalmente con otro sistema anular que tiene 4-14 átomos anulares;

10 o derivados funcionales del mismo;

- con la condición de que al menos dos de R^1 , R^2 y R^3 , y al menos dos de R^1 , R^2 y R^3 , respectivamente, sean distintos que H o metilo.

2. Una composición de polímero según la reivindicación 1 que comprende

A) un polímero insaturado, y

15 B) un compuesto generador de radicales libres

- en donde la composición de polímero y/o el polímero insaturado contiene dobles enlaces carbono-carbono en una cantidad de al menos 0,05, por ejemplo, 0,1 o más, más preferiblemente de 0,2 o más, y lo más preferiblemente más que 0,37 dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, y

20 - en donde el agente formador de radicales libres es un compuesto de fórmula (I) como se define en la reivindicación 1.

3. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 a 2, en donde R^2 y R^3 junto con el átomos de carbono (C^1) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico opcionalmente sustituido de 3 a 12 átomos de C anulares, o un resto heteroanular opcionalmente sustituido de 3 a 12 átomos anulares que contienen 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, heteroátomos seleccionados de O, N, P, S o Si, y en donde dicho sistema anular carbocíclico o heterocíclico se condensa opcionalmente con otros sistema anular que tiene 4 a 14 átomos anulares, preferiblemente R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) forman un resto anular carbocíclico (C3-C12); y

30 en donde R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico opcionalmente sustituido de 3 a 12 átomos de C anulares o un resto heteroanular opcionalmente sustituido de 3 a 13 átomos anulares que contienen 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, heteroátomos seleccionados de O, N, P, S o Si, y en donde dicho sistema anular carbocíclico o heterocíclico se condensa opcionalmente con otro sistema anular que tiene 4 a 14 átomos anulares, preferiblemente R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) forman un resto anular carbocíclico (C3-C12); preferiblemente

35 en donde R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos y/o en donde R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un anillo carbocíclico (C4-C14) mono o bicíclico, saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, más preferiblemente un anillo carbocíclico (C5-C8) monocíclico saturado, opcionalmente sustituido, especialmente

en donde R^2 y R^2 son el mismo radical y, R^3 y R^3 son el mismo radical.

40 4. Un compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos es igual que el sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos; y

- en donde R^1 y R^1 cada uno representa alquilo (C2-C30) (preferiblemente alquilo (C6-C30)) o metilo, de cadena ramificada o lineal, opcionalmente sustituido, preferiblemente cadena lineal no sustituido, preferiblemente en donde R^1 y R^1 son idénticos; preferiblemente

45 - en donde R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico opcionalmente sustituido de 3 a 12 átomos de C anulares que se condensa opcionalmente con otro sistema anular que tiene 4 a 14 átomos anulares, y

50 - en donde R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico opcionalmente sustituido de 3 a 12 átomos de C anulares que se condensa opcionalmente con otro sistema anular que tiene 4 a 14 átomos anulares, y

- en donde el sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con el átomos de carbono (C^1) al que están unidos es igual que el sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos; y

- en donde R^1 y R^1 representa cada uno alquilo (C6-C30) o metilo de cadena ramificada o lineal, opcionalmente sustituido, preferiblemente cadena lineal no sustituido.

5. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 a 4, en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^1 , R^2 y R^3 es independientemente cada uno arilo (C5-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido; heteroarilo (C5-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido; cicloalquilo (C4-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido; heterociclilo (C4-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido; alquilo (C1-C50) de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido, preferiblemente alquilo (C1-C30) de cadena lineal opcionalmente sustituido; alqueno (C1-C50) de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido, o alquinilo (C1-C50) de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido, preferiblemente alqueno (C1-C30) de cadena lineal o alquinilo (C1-C30) de cadena lineal; heteroalquilo (C1-C50) de cadena lineal o ramificada opcionalmente sustituido que comprende 1 a 4 heteroátomos seleccionados de O, N, P, S o Si; preferiblemente

en donde R^2 , R^2 , R^3 y R^3 se seleccionan independientemente de alquilo (C1-C50) de cadena lineal no sustituido, preferiblemente alquilo (C1-C30), más preferiblemente alquilo (C1-C20), más preferiblemente de alquilo (C1-C12), más preferiblemente de metilo o alquilo (C6-C12).

6. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 5, en donde

- R^2 y R^2 son iguales y cada uno representa metilo; o

- R^2 y R^2 son iguales y cada uno representa alquilo (C6-C30) y/o

en donde R^3 y R^3 son iguales y cada uno representa alquilo (C6-C30).

7. Un compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, seleccionado desde en donde

- R^1 y R^1 son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y cada uno representa hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, de 5 a 14 átomos anulares que contiene opcionalmente 1 a 4 átomos heteroanulares seleccionados de N, O, P, S o Si; o arilo (C5-C14) mono o multicíclico opcionalmente sustituido, preferiblemente arilo (C5-C7) monocíclico no sustituido; o

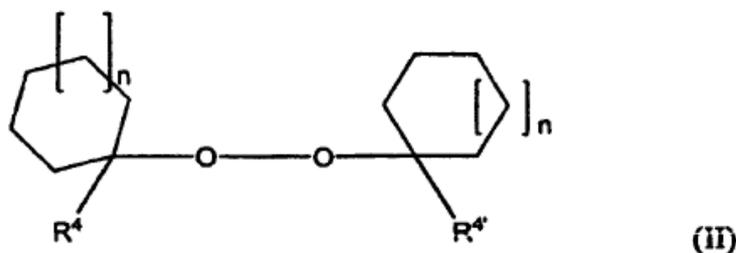
- R^1 y R^1 son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y cada uno representa alquilo (C6-C30) o metilo, de cadena ramificado o lineal, opcionalmente sustituido, preferiblemente cadena lineal no sustituido.

8. Un compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde R^1 y R^1 son iguales y cada una representa metilo; y

R^2 y R^3 junto con el átomo C^1 al que están unidos forman un anillo carbocíclico (C4-C14) mono o bicíclico, saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, preferiblemente anillo carbocíclico (C5-C8) monocíclico saturado no sustituido;

y R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unido forman un anillo carbocíclico (C4-C14) mono o bicíclico, saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, preferiblemente anillo carbocíclico (C5-C8) monocíclico saturado no sustituido; a través del cual el sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con C^1 es preferiblemente idéntico a un sistema anular formado por R^2 y R^3 junto con C^1 .

9. Un compuesto según la reivindicación 8 de fórmula (II)



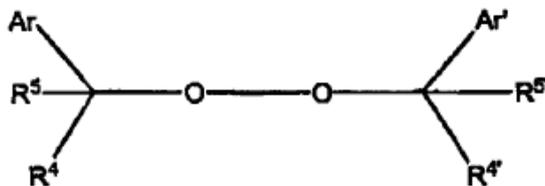
en donde n es 0 a 3, y R^4 y R^4 cada uno independientemente representa un grupo alquilo de cadena lineal que tiene 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente metilo o grupo alquilo de cadena lineal que tiene 6 a 20, preferiblemente 6 a 12, átomos de carbono, más preferiblemente metilo, y en donde uno o ambos sistemas anulares independientemente están no sustituidos u opcionalmente sustituidos por 1 a 4 sustituyentes.

10. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 4 a 9, en donde R^1 y $R^{1'}$ son ambos iguales y representan un anillo (C5-C7) monocíclico, opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido;

R^2 y $R^{2'}$ son iguales y son ambos metilo; y

5 R^3 y $R^{3'}$ son iguales y ambos son alquilo (C6-C50) de cadena ramificada o lineal, opcionalmente sustituido, más preferiblemente alquilo (C6-C30) de cadena lineal no sustituido, tal como alquilo (C6-C20).

11. Un compuesto según la reivindicación 10 de fórmula (III)



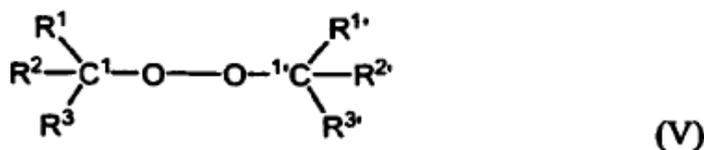
10 en donde Ar y Ar' representan independientemente un grupo fenilo, bencilo o naftilo opcionalmente sustituido por 1 a 4 sustituyentes,

R^4 y $R^{4'}$ son cada uno metilo; y

R^5 y $R^{5'}$ representan cada uno independientemente un grupo alquilo de cadena lineal que tiene C6-30 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 20, más preferiblemente 6 a 12, átomos de carbono.

15 12. Un compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichos sustituyentes opcionales se seleccionan cada uno independientemente de -OH, -NR₂, en donde cada R es independientemente H o alquilo (C1-C12), COR'', en donde R'' es entre otros, H, alquilo (C1-C12) o -NR₂, en donde cada R es como se define para -NR₂, COOR'', en donde R es como se definen para -COR''; halógeno, tal como -F, -Cl o -I; o alcoxi, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional; o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional.

20 13. Un compuesto según la reivindicación 1 de fórmula (V)



en donde los compuestos se seleccionan de cualquiera de las alternativas (i) a (iii):

(i) - R^1 y $R^{1'}$ son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido;

25 - en donde cada uno de dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, comprende opcionalmente uno o más heteroátomos;

30 - en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, incluyen (i) hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados, de cadena lineal o ramificada, (ii) hidrocarbilos saturados o parcialmente insaturados, de cadena lineal o ramificada, que tienen hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado y (iii) hidrocarbilos cíclicos saturados o parcialmente insaturados;

- en donde cada uno de dichos hidrocarbilos cíclicos saturados o parcialmente insaturados es independientemente un sistema anular monocíclico o multicíclico; y

35 - en donde dicho hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido, comprende independientemente 1 a 4 sustituyentes seleccionados de un grupo funcional, un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene un grupo funcional o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; y

- R^2 , $R^{2'}$, R^3 y $R^{3'}$ son cada uno independientemente como se define anteriormente para R^1 y $R^{1'}$; o

(ii) - R^1 y $R^{1'}$ son cada uno independientemente un arilo (C5-C7) monocíclico, opcionalmente sustituido, preferiblemente no sustituido, preferiblemente fenilo,

5 - en donde dicho arilo (C5-C7) monocíclico sustituido comprende independientemente 1 a 4 sustituyentes seleccionados de un grupo funcional, un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional o hidrocarbilo aromático que tiene opcionalmente un grupo funcional; y

R^2 y R^2 son iguales y son ambos metilo; y

R^3 y R^3 son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, como se define anteriormente bajo (i) para R^1 y $R^{1'}$; o

10 (iii) R^1 y $R^{1'}$ son cada uno independientemente H, hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, como se define anteriormente bajo (i) para R^1 y $R^{1'}$; y

15 - R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos de C, preferiblemente de 5 a 12 átomos de C; o un resto heteroanular saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos anulares que comprende 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 heteroátomos, seleccionados de O, N, P, S o Si;

- en donde dicho anillo carbocíclico o heteroanillo se condensa opcionalmente con otro sistema anular opcionalmente sustituido que tiene 1 a 14 átomos anulares; y

20 - en donde sistema anular carbocíclico sustituido o heteroanular comprende 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de un grupo funcional, o un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional; y

25 - R^2 y R^3 junto con el átomo de carbono (C^1) al que están unidos forman un resto anular carbocíclico saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos de C, preferiblemente de 5 a 12 átomos de C; un resto heteroanular saturado o parcialmente insaturado, no sustituido o sustituido, de 3 a 14 átomos anulares que comprende 1 a 6, preferiblemente 1 a 4 heteroátomos, seleccionados de O, N, P, S o Si;

- en donde dicho sistema anular carbocíclico o heteroanular se condensa opcionalmente con otro sistema anular opcionalmente sustituido que tiene 4 a 14 átomos anulares; y

30 - en donde dicho sistema anular carbocíclico sustituido o heteroanular comprende 1 a 4 sustituyentes seleccionados independientemente de un grupo funcional o un hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado que tiene opcionalmente un grupo funcional,

- con la condición para las alternativas (i) a (iii) de que al menos dos de R^1 , R^2 y R^3 , y al menos dos de $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$, respectivamente, sean distintos que H o metilo.

14. Un compuesto según la reivindicación 1 a 2, que se selecciona de cualquiera de

- 35 - Di(1-metilciclopentil)peróxido
 - Di-(1-metil-1-fenilundecil)peróxido
 - Di-(1-metil-1-fenilheptil)peróxido o
 - Di-(1-metil-ciclohexil)peróxido.

40 15. Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene uno o más restos en su estructura que se pueden descomponer a un producto de descomposición en una etapa de generación de radicales libres

- en donde dicho uno o más restos descomponibles dan por resultado un contenido de CH_4 de menos que 300 ppm (peso), preferiblemente de menos que 200 ppm (peso), preferiblemente de menos que 100 ppm (peso), más preferiblemente de 0 a 50 ppm (peso), cuando se determina según un método como se describe en la descripción bajo "protocolo de análisis GC"; o

45 - un compuesto sin ninguno de dichos restos que es descomponible a CH_4 como dicho producto de descomposición; o cualquier mezcla de los mismos.

50 16. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero insaturado es un homopolímero LDPE insaturado o copolímero LDPE con uno o más co-monómero(s) poli-insaturado(s), preferiblemente uno o más dieno(s), especialmente uno en la forma de (1) polvo de polímero, (2) bolitas de polímero o (3) una mezcla de un fundido de polímero, a través del cual dicho (1) polvo de polímero o, preferiblemente, (2) bolitas de polímero, están contenidas opcionalmente en un envase.

17. Una composición de polímero modificado en que la composición de polímero según cualquier reivindicación anterior se reticula iniciando una reacción radical en la composición de polímero.

5 18. Un cable reticulable que comprende un conductor que está rodeado por una o más capas, por ejemplo, una capa aislante, una capa de recubrimiento y/o capa semiconductor que comprende una composición de polímero según la reivindicación 1 a 16, o cable reticulado en que dicha composición de polímero se ha reticulado iniciando una reacción radical en la composición de polímero, preferiblemente

- un cable de bajo voltaje que comprende un conductor rodeado por una capa aislante y opcionalmente una capa de recubrimiento, en donde dicha capa aislante comprende una composición de polímero como se define en la reivindicación 1 a 16; o

10 - un cable eléctrico que comprende un conductor eléctrico rodeado por una o más capas que comprenden al menos una capa semiconductor interna, capa aislante o una capa semiconductor externa, en ese orden, y opcionalmente rodeado por una capa de recubrimiento, en donde al menos una de dichas capas comprende, una composición de polímero como se define en la reivindicación 1 a 16.