

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 076**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/375** (2006.01)

**H01B 3/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2010 E 10186783 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2439234**

54 Título: **Composición de polímero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.06.2013**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)  
Wagramerstrasse 17-19  
1220 Vienna , AT**

72 Inventor/es:

**NILSSON, SUSANNE;  
HJERTBERG, THOMAS y  
SMEDBERG, ANNIKA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 406 076 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.

5 La invención se refiere a una composición de polímero adecuada para producir una capa de un cable, a un cable que comprende esta composición de polímero que es preferentemente reticulable, a un proceso para preparar al menos una capa de un alambre o cable al usar esta composición de polímero y de manera preferente al reticular la capa de alambre o cable.

10 Un cable típico de energía eléctrica comprende en general un conductor que está circundado por varias capas de materiales poliméricos, que incluyen una capa semiconductor interior, seguida por una capa aislante, y luego una capa semiconductor exterior. Estas capas se pueden reticular como es bien conocido en el campo. A estas capas, se pueden adicionar una o más capas auxiliares, adicionales, tal como una capa de blindaje y/o de encamisado como la capa exterior. Las capas del cable se basan en diferentes tipos de polímeros. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad, reticulado al adicionar compuestos de peróxido, es un material típico de aislamiento de cable.

15 En general se usan poliolefinas, particularmente polietileno, como un material de aislamiento eléctrico puesto que tiene buenas propiedades dieléctricas, especialmente alta rigidez dieléctrica. Estos cables aislados tienen, sin embargo, una desventaja ya que padecen de una vida corta de servicio cuando se instalan u operan en un ambiente donde el polímero se expone a agua, por ejemplo, bajo tierra o en ubicaciones de alta humedad. La razón es que las poliolefinas tienden a formar defectos en forma de arbusto, los llamados  
20 árboles de agua, cuando se exponen a agua bajo la acción de campos eléctricos. Estos defectos pueden ser debidos a inhomogeneidades, por ejemplo microcavidades de impurezas, tal como contaminantes, que se presentan en el material de capa y pueden conducir a una menor rigidez dieléctrica y posiblemente falla eléctrica cuando está en uso.

La aparición de estructuras de árboles de agua son múltiples. En principio, es posible diferenciar entre dos tipos:

25 - "Árboles al descubierto", que tienen su punto de inicio en la superficie de las capas semiconductoras y  
- "Árboles de corbata", que se inician dentro del material de aislamiento después de empezar de un defecto o de un contaminante.

30 La formación de árboles de agua es un fenómeno que se ha estudiado cuidadosamente desde 1970. Se han propuesto muchas soluciones para incrementar la resistencia de los materiales aislantes a la degradación por la formación de árboles de agua. La solución comprende la adición de polietilenglicol, como un inhibidor de crecimiento de árboles de agua a un polietileno de baja densidad tal como se describe en US 4,305,849 y US 4,812,505. Adicionalmente, la invención WO 99/31675 describe una combinación de ésteres de ácido graso de glicerol, específicos y polietilenglicoles como aditivos a polietileno para mejorar la resistencia a árboles de agua. Otra solución es presenta en la WO 85/05216, que describe mezclas de copolímero.

35 Adicionalmente, la EP 1 695 992 describe al menos un aditivo que contiene grupos éter y/o éster que se combina con una poliolefina insaturada a fin de mejorar la composición de poliolefina con propiedades mejoradas de reticulación y resistencia mejorada a árboles de agua.

Por consiguiente, existe la necesidad continua de encontrar soluciones alternativas con propiedades ventajosas de resistencia a árboles de agua para superar los problemas de la técnica anterior.

40 La invención proporciona una composición de polímero que comprende

- una poliolefina (A) y

- un antioxidante seleccionado de un fenol que tiene dos sustituyentes ambos que contienen un átomo de azufre y opcionalmente además sustituyentes, y

45 en donde la composición de polímero comprende grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0.15/1000 átomos de carbono o más, cuando se determina de acuerdo al "contenido de dobles enlaces" descrito más adelante bajo métodos de determinación.

50 De forma sorprendente, la insaturación, es decir, los grupos vinilo, presentes en la composición de polímero, combinados con el compuesto antioxidante específico como se define anteriormente tienen propiedades mejoradas de resistencia a árboles de agua (WTR, por sus siglas en inglés) en comparación a las propiedades de WTR de una misma composición de polímero pero sin la presencia de la cantidad definida anterior de grupos vinilo, cuando se mide de acuerdo al método de WTR como se describe más adelante bajo los métodos de determinación.

La composición de polímero de la invención se refiere en la presente más adelante también brevemente como "composición de polímero". Los componentes de polímero de la misma como se define anteriormente también se refieren brevemente en la presente como "poliolefina (A)" y respectivamente "antioxidante".

En general, "grupo vinilo" significa en la presente una porción  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -.

- 5 La composición de polímero comprende de manera preferente grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0.15/1000 átomos de carbono o más, de manera preferente en una cantidad de 0.20/1000 átomos de carbono o más, de manera preferente en una cantidad de 0.25/1000 átomos de carbono o más, de manera más preferente en una cantidad de 0.30/1000 átomos de carbono o más. De manera más preferente, la cantidad de grupos vinilo/1000 átomos de carbono presentes en la composición de polímero es menor de 4.0/1000 átomos de carbono, de manera más preferente menos de 3.0/1000 átomos de carbono.

La composición de polímero comprende grupos vinilo como dobles enlaces carbono-carbono, grupos vinilo que se originan preferentemente de

- i) un (co)monómero poliinsaturado,
- ii) un agente de transferencia de cadena,
- 15 iii) un compuesto insaturado de bajo peso molecular que es por ejemplo un compuesto conocido como un reforzador de reticulación o como un retardador de vulcanización prematura, o
- iv) cualquier mezcla de (i) a (iii).

La cantidad total de grupos vinilo significa en la presente la suma de los grupos vinilo presentes en las fuentes de grupos de vinilo, si hay muchas fuentes. Es evidente que se usa un compuesto modelo característico para calibración para cada fuente elegida para permitir la determinación infrarroja cuantitativa (FTIR). La cantidad total de grupos vinilo significa en la presente dobles enlaces determinados de las fuentes que se conocen y adicionan deliberadamente a contribuir a la insaturación.

Se prefiere que la composición de polímero comprenda una poliolefina (A) que está insaturada y comprende grupos vinilo en una cantidad como se define anteriormente o más adelante o en las reivindicaciones.

- 25 La composición de polímero comprende además de manera más preferente uno o más agentes reticuladores). El agente de reticulación preferido es un agente generador de radicales libres, de manera preferente un agente generador de radicales libres que contiene un enlace  $-\text{O}-\text{O}-$  o  $-\text{N}=\text{N}-$ . De manera más preferente, el agente de reticulación es un peróxido. Como ejemplos no limitantes de peróxidos orgánicos adecuados, se pueden mencionar di-ter-amilperóxido, 2,5-di(ter-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, 2,5-di(ter-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, ter-butilcumilperóxido, di(ter-butil)peróxido, dicumilperóxido, butil-4,4-bis(ter-butilperoxi)-valerato, 1,1-bis(ter-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, ter-butilperoxibenzoato, dibenzoilperóxido, bis(ter-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, 1,1-di(ter-butilperoxi)ciclo-hexano, 1,1-di(ter-amilperoxi)ciclohexano, o cualquier mezcla de los mismos, De manera preferente, el peróxido se selecciona de 2,5-di(ter-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, di(ter-butilperoxiisopropil)benzeno, dicumilperóxido, ter-butilcumilperóxido, di(ter-butil)peróxido, o mezclas de los mismos. De manera más preferente, el peróxido es dicumilperóxido.

De manera preferente, la composición de polímero comprende el agente de reticulación, de manera preferente peróxido, en una cantidad de menos de 10% en peso, menos de 6% en peso, de manera más preferente de menos de 5% en peso, menos de 3.5% en peso, de manera más preferente de 0.1% en peso a 3% en peso, y de manera más preferente de 0.2% en peso a 2.6% en peso, en base al peso total de la composición de polímero.

Por consiguiente, la composición de polímero es preferentemente reticulable y opcionalmente, y de manera preferente, está en forma reticulada en el uso final de la misma. "Reticulable" es una expresión bien conocida y significa que la composición de poliolefina se puede reticular, por ejemplo mediante formación de radicales, para formar puentes, es decir entre las cadenas de polímero.

Cualquier medición de dobles enlaces se lleva a cabo antes de la reticulación opcional. Además, es evidente que las descripciones de poliolefina (A) dadas más adelante aplican a la poliolefina antes de la reticulación opcional.

La composición de polímero de la invención puede contener de manera natural componentes adicionales, tal como componente de polímeros adicionales, aditivos o cualquier mezcla de estos.

Como un ejemplo únicamente, estos aditivos incluyen uno o más de antioxidantes, estabilizadores, ayudas de procesamiento, retardantes de vulcanización prematura, reforzadores de reticulación o retardantes de árboles

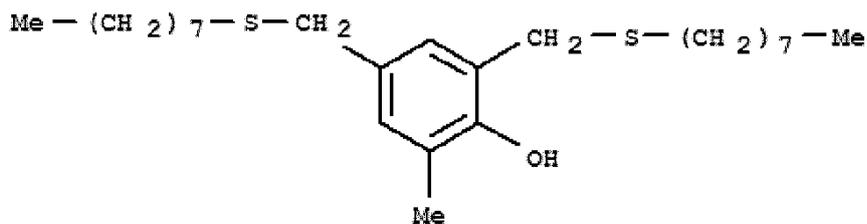
de agua, o cualquier mezcla de estos. Como antioxidante, se pueden mencionar fenoles estéricamente impedidos o semi-impedidos, opcionalmente sustituidos con grupos funcionales, aminas aromáticas, aminas alifáticas estéricamente impedidas, fosfatos orgánicos, compuestos tio, y mezclas de estos. Los reforzadores típicos de reticulación pueden incluir compuestos que tienen un grupo vinilo o alilo, por ejemplo, 5 trialilcianurato, trialilisocianurato, y di-, tri- o tetra-acrilatos. Como retardantes preferibles de vulcanización prematura, por ejemplo, se pueden mencionar dímeros insaturados de monómeros de alfa-metil-alqueno aromáticos, tal como 2,4-di-fenil-4-metil-1-penteno. Estos retardantes de vulcanización prematura también pueden actuar como reforzadores de reticulación. Como aditivos adicionales, se pueden mencionar aditivos 10 retardantes de la flama, iluminadores de ácido, agentes de relleno, tal como negro de carbón, y estabilizadores de voltaje. Todos los aditivos mencionados anteriormente son bien conocidos en el campo de los polímeros. Estas composiciones son muy útiles para aplicaciones de alambre y cable, tal como para cables de la invención analizada más adelante.

La composición de polímero de la invención comprende típicamente al menos 50% en peso, de manera preferente al menos 75% en peso, de manera preferente de 80% a 100 en peso y de manera más preferente 15 de 85% a 100 en peso, de la poliolefina (A) en base al peso total de los componentes de polímero presentes en la composición de polímero. La composición de polímero, preferida, consiste de poliolefina (A) como el único componente o polímero. La expresión significa que la composición de polímero no contiene componentes adicionales de polímero, sino la poliolefina (A) como el único componente de polímero. Sin embargo, se va a entender en la presente que el antioxidante de la composición de polímero o componentes 20 adicionales diferentes de los componentes de polímero, tal como aditivos que se pueden adicionar opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en un llamado lote maestro. En estos casos, el polímero portador del lote maestro no se calcula a la cantidad de los componentes de polímero, sino a la cantidad total de la composición de polímero.

Las siguientes modalidades, propiedades y subgrupos preferibles de la poliolefina (A) y los componentes de 25 antioxidante, adecuados para la composición de polímero, se pueden generalizar independientemente de modo que se pueden usar en cualquier orden o combinación para definir adicionalmente las modalidades preferibles de la composición de polímero y el cable producido usando la composición de polímero como se describe más adelante.

Con respecto al antioxidante, cualquier antioxidante fenólico convencional o comercialmente disponible con la 30 sustitución como se define anteriormente o posteriormente es adecuado para la composición de polímero. El antioxidante es de manera preferente bis(C1-C12)-alquiltio(C1-C12)alquil]fenol que tiene opcionalmente sustituyente adicionales.

En una modalidad preferible de la composición de polímero, el antioxidante es 2,4-bis(octiltiometil)-6- 35 metilfenol (número CAS 110553-27-0) que está comercialmente disponible, por ejemplo, vendido como el producto Irgastab<sup>MR</sup> Cable KV10, suministrado por Ciba, y que tiene la siguiente estructura:



Se prefiere que la composición de polímero comprenda el antioxidante de la invención como el único 40 antioxidante. Esto significa que no están presentes compuestos convencionalmente conocidos como el antioxidante de W & C.

Con respecto a la poliolefina (A), una poliolefina adecuada puede ser cualquier poliolefina convencional, en 45 particular que se puede usar en una capa de un cable, de manera preferente de un cable de energía. Estas poliolefinas adecuadas son por ejemplo, bien conocidas y pueden estar comercialmente disponibles o se pueden preparar de acuerdo a o de forma análoga a procesos conocidos de polimerización descritos en la literatura química. Cuando en la presente se hace referencia a un "polímero", por ejemplo, poliolefina, se propone que signifique tanto un homo- como un co-polímero, por ejemplo, un homo- o co-polímero de olefina, 50 tal como un homo- y co-copolímero de etileno. El copolímero de poliolefina puede contener uno o más comonómeros. Como es bien conocido, el término "comonómero" se refiere a unidades de comonómeros copolimerizables.

En la modalidad preferida de la composición de polímero como se menciona anteriormente, la poliolefina (A) 50 está insaturada y comprende grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0.15/1000 átomos de

carbono o más, de manera preferente en una cantidad de 0.20/1000 átomos de carbono o más, de manera preferente en una cantidad de 0.25/1000 átomos de carbono o más, de manera más preferente en una cantidad de 0.30/1000 átomos de carbono o más, y de manera preferente la cantidad de grupos vinilo es menos de 4.0/1000 átomos de carbono, de manera más preferente es menos de 3.0/1000 átomos de carbono.

5

Como también es conocido, "poliolefina (A) insaturada" significa en la presente tanto 1) un homopolímero o un copolímero, en donde la insaturación se proporciona por un agente de transferencia de cadena o al ajustar las condiciones del proceso, o ambos, y 2) un copolímero, en donde la insaturación se proporciona al menos al polimerizar conjuntamente un monómero con al menos un comonómero poliinsaturado y opcionalmente por otros medios, tal como al ajustar las condiciones de polímero o por un agente de transferencia de cadena.

10

En esta modalidad preferida, la poliolefina insaturada (A) es de manera preferente un polietileno insaturado. En general, para el polietileno, el etileno formará el contenido principal de monómero presente en cualquier polímero de polietileno.

Donde la poliolefina insaturada (A) es un copolímero insaturado de etileno con al menos un comonómero, entonces los comonómeros adecuados se seleccionan de comonómeros poliinsaturados, y comonómeros adicionales, tal como comonómeros no polares diferentes de los comonómeros poliinsaturados o comonómeros polares, o cualquier de estos. Los comonómeros poliinsaturados y comonómeros adicionales, es decir, comonómeros no polares tal como comonómeros poliinsaturados y comonómeros polares se describen más adelante con relación al polietileno producido en un proceso de alta presión.

15

Si la poliolefina insaturada preferida (A) es un copolímero, comprende de manera preferente de 0.001 a 50% en peso, de manera más preferente de 0.05 a 40% en peso, de manera más preferente menos de 35% en peso, de manera más preferente menos de 30% en peso, de manera más preferente menos de 25% en peso, de uno o más comonómeros.

20

De manera preferente, la poliolefina insaturada (A) es un polietileno insaturado producido en la presencia de un catalizador de polimerización de olefina o un polietileno producido en un proceso de alta presión.

25

"Catalizador de polimerización de olefina" significa en la presente de manera preferente un catalizador convencional de coordinación. Se selecciona de manera preferente de un catalizador de Ziegler-Natta, catalizador de sitio individual término que comprende un metaloceno y un catalizador no de metaloceno o un catalizador de cromo, o cualquier mezcla de estos. Los términos tienen un significado bien conocido.

En general, el polietileno polimerizado en la presencia de un catalizador de polimerización de olefina también se llama frecuentemente como "polietileno de baja presión" para distinguirlo claramente del polietileno producido bajo alta presión. Ambas expresiones son bien conocidas en el campo de la poliolefina. Se puede producir polietileno de baja presión en el proceso de polimerización que opera, es decir, a condiciones a granel, en suspensión espesa, en solución, o en fase de gas o en cualquier combinación de estas. El catalizador de polimerización de olefina es típicamente un catalizador de coordinación. De manera más preferente, la poliolefina insaturada (A) se selecciona de entre un homopolímero o un copolímero insaturado de etileno producido en la presencia de un catalizador de coordinación o producido en un proceso de polimerización de alta presión.

30

35

En la modalidad preferida de la composición de polímero, es más preferido que la poliolefina insaturada (A) sea un polietileno insaturado producido en un proceso de polimerización de alta presión, de manera preferente por polimerización por radicales en la presencia de un iniciador. De manera más preferente, la poliolefina insaturada (A) es un polietileno insaturado de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés). Se va a señalar que un polietileno producido a alta presión (HP) se refiere en la presente en general como LDPE, término tiene un significado bien conocido en el campo de los polímeros. Aunque el término LDPE es una abreviación para polietileno de baja densidad, el término se entiende para no limitar el intervalo de densidad, sino que cubre los polietilenos HP tipo LDPE con densidades baja, media y alta. El término LDPE describe y distingue solo una naturaleza del polietileno HP con características típicas, tal como alto grado de ramificación, en comparación al PE producido en la presencia de un catalizador de polimerización de olefina.

40

45

Este polímero de LDPE, insaturado, más preferido puede ser un homopolímero insaturado de baja densidad de etileno (referido en la presente como homopolímero insaturado de LDPE) o un copolímero insaturado de baja densidad de etileno con uno o más comonómeros (referido en la presente como copolímero insaturado de LDPE).

50

Si el LDPE insaturado es un homopolímero insaturado de LDPE, entonces la insaturación se puede proporcionar, por ejemplo, por un agente de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés), tal como propileno, y/o por condiciones de polimerización como se menciona anteriormente. Si el polímero insaturado de LDPE es un copolímero insaturado de LDPE, entonces la insaturación se puede proporcionar por uno o

55

más de los siguientes medios: por un agente de transferencia de cadena (CTA), por uno o más comonómeros poliinsaturados o por condiciones de polimerización. Es bien conocido que las condiciones seleccionadas de polimerización, tal como temperaturas y presiones pico, pueden tener influencia en el nivel de insaturación. En el caso de un copolímero insaturado de LDPE, es de manera preferente un copolímero insaturado de LDPE de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado, y opcionalmente con otros comonómeros, tal como comonómero polares como se describe más adelante.

En la modalidad preferida de la composición de polímero, es más preferido que la poliolefina insaturada (A) sea un copolímero insaturado de LDPE de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado. Los comonómeros poli-insaturados adecuados para la poliolefina insaturada consisten preferentemente de una cadena recta de carbonos con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 átomos entre los dobles enlaces no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal. De manera más preferente, el comonómero poliinsaturado es un dieno, de manera preferente un dieno que comprende al menos ocho átomos de carbono, el primer doble enlace carbono-carbono que es terminal y el segundo doble enlace carbono-carbono que no está conjugado al primero. Los dienos preferidos se seleccionan de dienos de C<sub>8</sub> a C<sub>14</sub> no conjugados o mezclas de estos, de manera más preferente 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. De manera aun más preferente, el dieno se selecciona de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, o cualquier mezcla de estos, sin embargo, sin limitar a los dienos anteriores.

En la modalidad preferida de la composición de polímero, donde la poliolefina insaturada (A) es el copolímero insaturado de LDPE de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado, los grupos vinilo presentes en la composición de polímero se originan al menos parcialmente del comonómero poliinsaturado. De manera más preferente, la cantidad total de estos grupos vinilo que se originan del comonómero poliinsaturado es, en el orden dado de preferencia, de 0.15/1000 átomos de carbono o más, de manera preferente de 0.20/1000 átomos de carbono o más, de manera preferente de 0.25/1000 átomos de carbono o más, de manera más preferente de 0.30/1000 átomos de carbono o más, y de manera preferente menos de 4.0/1000 átomos de carbono, de manera más preferente menos de 3.0/1000 átomos de carbono.

Naturalmente, el polímero de LDPE, insaturado más preferido puede comprender dobles enlaces carbono-carbono, adicionales tal como aquellos que se originan típicamente de grupos vinilideno y grupos *trans*-vinileno, si están presentes.

Como ya se menciona, el copolímero de LDPE, insaturado, más preferido de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado puede comprender opcionalmente comonómeros "adicionales". Estos comonómeros "adicionales" se seleccionan de manera preferente de los comonómeros polares, comonómeros no polares diferentes de los comonómeros poliinsaturados o de una mezcla de los comonómeros polares y estos comonómeros no polares.

Como un comonómero polar para el copolímero de LDPE insaturado como la poliolefina insaturada (A) más preferida, si está presente, entonces se pueden usar comonómeros que contienen grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos éter o grupos éster, o una mezcla de estos mismos. De manera más preferente, se pueden usar comonómeros que contienen grupos carboxilo y/o éster como el comonómero polar. De manera aun más preferente, si están presentes, los comonómeros polares del copolímero de LDPE se seleccionan de los grupos de acrilatos, metacrilatos o acetatos, o cualquier mezcla de estos. Si están presente en el copolímero de LDPE insaturado, preferido, los comonómeros polares se seleccionan de manera preferente del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo, o una mezcla de estos. Además de manera preferente, estos comonómeros polares opcionales se pueden seleccionar de acrilatos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>-alquilo, metacrilatos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>-alquilo o acetato de vinilo. El copolímero de LDPE insaturado, opcionalmente polar es de manera más preferente un copolímero de etileno con acrilato de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>-alquilo, tal como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo, o cualquier mezcla de estos.

Como los comonómeros no polares diferentes de los comonómeros poliinsaturados para el copolímero de LDPE insaturado como la poliolefina (A) más preferida, si está presente, entonces se pueden usar comonómeros diferentes de los comonómeros polares definidos anteriormente. De manera preferente, estos comonómeros no polares son otros comonómeros que contienen grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos éter o grupos éster. Si están presente, entonces se pueden seleccionar los comonómeros no polares preferibles a partir de comonómeros monoinsaturados (= un enlace doble), de manera preferente olefinas, de manera preferente alfa-olefinas, de manera más preferente C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>-alfa-olefinas, tal como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno; un grupo silano que contiene comonómeros, o cualquier mezcla de estos.

Es bien conocido que, se puede usar por ejemplo propileno como un comonómero o como un agente de transferencia de cadena (CTA), o ambos, por lo que puede contribuir a la cantidad total de los grupos vinilo.

En la presente, cuando un grupo que también actúa como un comonomero, tal como propileno, se usa como CTA para proporcionar dobles enlaces, entonces el comonomero copolimerizable no se calcula al contenido de comonomero.

5 Típicamente, y de manera preferente en aplicaciones de alambre y cable (W & C, por sus siglas en inglés), la densidad de la poliolefina (A), de manera preferente del homopolímero o copolímero de LDPE insaturado, es mayor que 860 kg/m<sup>3</sup>. De manera preferente, la densidad de la poliolefina (A), de manera preferente del homopolímero o copolímero de LDPE insaturado, no es mayor que 960 kg/m<sup>3</sup>, y de manera preferente es de 900 a 945 kg/m<sup>3</sup>. La MFR<sub>2</sub> (2.16 kg, 190°C) de la poliolefina (A), de manera preferente del homopolímero o copolímero de LDPE insaturado, es de manera preferente de 0.01 a 50 g/10min, de manera más preferente de 0.01 a 30.0 g/10, de manera más preferente es de 0.1 a 20 g/10 min, y de manera más preferente es de 0.2 a 10 g/10 min.

10 En una modalidad mucho más preferida de la composición de polímero, la poliolefina (A) es el polímero LDPE insaturado como se define anteriormente, de manera preferente un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonomero poliinsaturado y el antioxidante es 2,4-bis(octiltiometil)-6-metilfenol (número CAS 110553-27-0).

15 Por consiguiente, la poliolefina (A) de la invención es de manera preferente un polímero LDPE, de manera preferente un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonomero poliinsaturado, que se produce de manera preferente a alta presión por polimerización iniciada por radicales libres (referida como polimerización por radicales a alta presión (HP, por sus siglas en inglés)). El reactor de HP puede ser por ejemplo, un reactor de autoclave o tubular bien conocido o una combinación de esto, de manera preferente un reactor tubular. La polimerización de alta presión (HP) y el ajuste de las condiciones de proceso para adaptar adicionalmente las otras propiedades de la poliolefina dependiendo de la aplicación final deseada son bien conocidos y se describen en la literatura, y se pueden usar fácilmente por una persona experta. Las temperaturas adecuadas de polimerización varían hasta 400°C, de manera preferente de 80 a 350°C y la presión de 70 MPa, de manera preferente de 100 a 400 MPa, de manera más preferente de 100 a 350 MPa. Se puede medir la presión al menos después de la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura se puede medir en varios puntos durante todos los pasos.

20 Después de la separación, el LDPE obtenido está típicamente en una forma de una masa fundida de polímero que normalmente se mezcla y granula en una sección de granulación, tal como un extrusor de granulación, arreglado en unión al sistema de reactor de HP. Opcionalmente, se pueden adicionar aditivos, tal como antioxidantes, en este mezclador de una manera conocida.

25 Los detalles adicionales de la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización por radicales de alta presión se puede encontrar, es decir, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volumen 6 (1986), páginas 383-410 and Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann and F.-O. Mahling páginas 7181-7184.

30 Como se menciona anteriormente, el contenido de grupos de vinilo del copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonomero poliinsaturado se puede ajustar por ejemplo, con cualquiera de los siguientes medios: al polimerizar el etileno por ejemplo en la presencia de uno o más comonomeros poliinsaturados, opcionalmente en la presencia de un agente de transferencia de cadena, usando la relación deseada de alimentación entre monómero, preferentemente etileno, y comonomero poliinsaturado y opcionalmente del agente de transferencia de cadena, como se conoce por una persona experta. Entre otros, la WO 9308222 describe una polimerización por radicales a alta presión de etileno con monómeros poliinsaturados. Como resultado, la insaturación se puede distribuir uniformemente a lo largo de la cadena de polímero de una manera de copolimerización aleatoria. También, por ejemplo, la WO 9635732 describe la polimerización por radicales a alta presión de etileno y un cierto tipo de  $\alpha,\omega$ -divinilsiloxanos poliinsaturados.

La composición de polímero de la invención es altamente adecuada para aplicaciones de alambre y cable, particularmente como un material de capa de un cable.

La invención también proporciona un cable que se selecciona de

50 - un cable (A) que comprende un conductor circundado por al menos una capa que comprende, que consiste de de manera preferente de, la composición de polímero que comprende

- una poliolefina (A) y

- un antioxidante seleccionado de un fenol que tiene dos sustituyentes ambos que contienen un átomo de azufre y opcionalmente además sustituyentes, y

55 en donde la composición de polímero comprende grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0.15/1000 átomos de carbono o más, cuando se determina al "contenido de dobles enlaces" descrito más

adelante bajo métodos de determinación, como se define anteriormente o en las reivindicaciones; o

- un cable (B) que comprende un conductor circundado por una semiconductora interior, una capa aislante y una capa semiconductora exterior, en donde al menos la capa de aislamiento comprende, consiste de manera preferente consiste de, la composición de polímero que comprende

5 - una poliolefina (A) y

- un antioxidante seleccionado de un fenol que tiene dos sustituyentes ambos que contienen un átomo de azufre y además opcionalmente sustituyentes, y

10 en donde la composición de polímero comprende grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0.15/1000 átomos de carbono o más, cuando se determina de acuerdo al "contenido de doble enlace" descrito más adelante bajo métodos de determinación, como se define anteriormente o en las reivindicaciones.

El término "conductor" significa en la presente anteriormente y posteriormente que el conductor comprende uno o más alambres. Además, el cable puede comprender uno o más de estos conductores. De manera preferente, el conductor es un conductor eléctrico y comprende uno o más alambres de metal.

15 La "capa semiconductora" significa en la presente que la capa comprende un agente de relleno conductor, tal como negro de carbón y tiene una resistencia específica de volumen de 100 000  $\Omega$ -cm o menor cuando se mide a 23°C o 90°C, o cuando se mide de acuerdo a ISO 3915 (1981) usando una placa, tiene una resistencia específica de volumen 100  $\Omega$ -cm o menor a 23°C, o de 1000  $\Omega$ -cm o menor a 90°C.

20 El cable de la invención es de manera preferente un cable de energía seleccionado de un cable de LV, MV, HV o voltaje extra alto (EHV, por sus siglas en inglés). El cable (A) es de manera preferente un cable LV o MV. El cable (B) es de manera preferente un cable de energía que opera a cualquier voltaje, por ejemplo, es un cable MV, un cable HV o cable EHV.

La capa semiconductora exterior del cable (B) se puede unir o se puede desprender, es decir, pelar, término que tiene un significado bien conocido.

25 El cable preferido comprende una capa de una composición de polímero reticulable.

El cable más preferido es el cable (B), que es un cable de energía y es de manera preferente reticulable.

Las capas aislantes para cables de energía de voltaje medio o alto tienen en general un espesor de al menos 2 mm, típicamente de al menos 2.3 mm, y el espesor se incrementa con el incremento de voltaje para el cual está diseñado el cable.

30 Como es bien conocido, el cable puede comprender opcionalmente capas adicionales, por ejemplo, capas que circundan la capa de aislamiento o, si están presentes, las capas semiconductores exteriores, tal como capas de blindaje o de encamisado, otras capas protectoras o cualquier combinación de estas.

35 Como ya se mencionó, el cable de la invención es preferentemente reticulable. Por consiguiente, además preferentemente, el cable es de manera preferente un cable (A) reticulado, en donde al menos una capa comprende una composición de polímero reticulable de la invención que se retícula antes del uso final subsiguiente; o, y de manera preferente, un cable (B) reticulado, en donde al menos la capa de aislamiento comprende una composición de polímero reticulable de la invención que se retícula antes del uso final subsiguiente.

La invención proporciona además un proceso para producir

40 (i) un cable (A) como se define anteriormente, en donde el proceso comprende los pasos de

(a1) proporcionar y mezclar, de manera preferente mezclar en estado fundido en un extrusor, una composición de polímero que comprende grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0.15/1000 átomos de carbono o más, cuando se determina de acuerdo al "contenido de dobles enlaces" descrito más adelante bajo métodos de determinación, como se define anteriormente o en las  
45 reivindicaciones;

(b1) aplicar la mezcla en estado fundido de la composición de polímero obtenida del paso (a1), de manera preferente por (co)extrusión, en un conductor para formar al menos una capa del cable (A); y

(c1) reticular opcionalmente la por lo menos una capa obtenida en la presencia del agente de reticulación; o

(ii) un cable (B) como se define anteriormente, que comprende un conductor circundado por una capa

semiconductora interior, una capa de aislamiento, y una capa semiconductora exterior, en ese orden, en donde el proceso comprende los pasos de

(a1)

- 5 - proporcionar y mezclar, de manera preferente mezclar en estado fundido en un extrusor, una primera composición semiconductora que comprende un polímero, un agente de relleno conductor y además opcionalmente componentes para la capa semiconductora interior,
- proporcionar y mezclar, de manera preferente mezclar en estado fundido en un extrusor, una composición de polímero para la capa de aislamiento,
- 10 - proporcionar y mezclar, de manera preferente mezclar en estado fundido en un extrusor, una segunda composición semiconductora que comprende un polímero, un agente de relleno conductor y además opcionalmente componentes para la capa semiconductora exterior;

(b1)

- aplicar en un conductor, de manera preferente por co-extrusión,
- 15 - la mezcla en estado fundido de la primera composición semiconductora obtenida del paso (a1) para formar la capa semiconductora interior,
- la mezcla en estado fundido de composición de polímero obtenida en el paso (a1) para formar la capa de aislamiento, y
- la mezcla en estado fundido de la segunda composición semiconductora obtenida del paso (a1) para formar la capa semiconductora exterior,

20 en donde al menos la composición de polímero de la capa de aislamiento obtenida comprende, de manera preferente consiste de, una composición de polímero que comprende grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0.15/1000 átomos de carbono o más, cuando se determina de acuerdo al "contenido de dobles enlaces" descrito más adelante bajo métodos de determinación, como se define anteriormente o en las reivindicaciones: y

25 (c1) reticular opcionalmente la capa de aislamiento obtenida, opcionalmente la capa semiconductora interior obtenida y opcionalmente la capa semiconductora exterior, en la presencia de un agente de reticulación.

30 El término "(co)extrusión" significa en la presente que en caso de dos o más capas, estas capas se pueden extruir en pasos separados, o al menos dos o todas estas capas se pueden co-extruir en un mismo paso de extrusión, como es bien conocido en la técnica. El término "(co)extrusión" significa en la presente también que todas o parte de las capas se forman simultáneamente usando uno o más cabezales de extrusión.

35 Como es bien conocido, una mezcla en estado fundido de la composición de polímero o componentes de la misma, se aplica para formar una capa. Mezclado en estado fundido significa mezclar por arriba del punto de fusión de al menos los componentes principales de polímero de la mezcla obtenida y se lleva a cabo, por ejemplo, sin limitación a, en una temperatura de al menos 10°C, o al menos 15°C, por arriba del punto de fusión o de ablandamiento de los componentes de polímero. El mezclado en estado fundido se puede llevar a cabo en el extrusor de cable. El paso de mezclado (a1) puede comprender un paso de mezclado en un mezclador separado, por ejemplo, amasador, arreglado en unión y presidiendo el extrusor de cable de la línea de producción de cable. El mezclado en el mezclador separado precedente se puede llevar a cabo al mezclar con o sin calentamiento externo (calentamiento con una fuente externa) de los componentes.

40 La composición de polímero se puede producir antes o durante el proceso de producción de cable. Además, las composiciones de polímero las capas pueden comprender cada una independientemente parte o todo los componentes de la composición final, antes de proporcionar al paso de mezclado (en estado fundido) (a1) del proceso de producción de cable. Entonces, se proporcionan los componentes restantes antes de o durante la formación del cable.

45 Por consiguiente, la composición de polímero se proporciona al paso (a1) ya en una forma de una mezcla que se produce de antemano al mezclar la poliolefina (A) y el antioxidante conjuntamente, o la poliolefina (A) y el antioxidante se proporcionan de manera separada al paso (a1) y se mezclan conjuntamente durante el paso de mezclado (a1) para formar la composición de polímero.

50 Cuando la composición de polímero se proporciona al paso (a1) como una mezcla, entonces el antioxidante se puede mezclar con la poliolefina (A), por ejemplo, al mezclar en estado fundido, y la mezcla en estado fundido, obtenida, se pelletiza en pelotillas para el uso en la producción de cable. Pelotillas significa en la

presente en general cualquier producto de polímero que se forme del polímero hecho en el reactor (obtenido directamente del reactor) por modificación después del reactor a partículas sólidas de polímero. Las pelotillas pueden ser de cualquier tamaño y forma. Las pelotillas obtenidas entonces se usan en el paso (a1) del proceso de producción de cable.

5 De manera alternativa, la poliolefina (A) y el antioxidante se pueden proporcionar de manera separada a la línea de producción de cable.

En el proceso preferido de producción de cable, el antioxidante se adiciona a la poliolefina (A) en la forma de un líquido para formar la mezcla que entonces se proporciona al paso (a1) o el antioxidante se adiciona de manera separada en forma líquida a la poliolefina (A) durante el paso de mezclado (a1). De manera preferente, el producto de antioxidante está en estado líquido por ejemplo a temperatura ambiente. Si no, entonces se puede disolver en un solvente o fundir antes de la adición. La adición del antioxidante contribuye benéficamente a la propiedad de WTR, mejorada, deseada.

10

Todo o parte de los otros componentes opcionales, tal como los componentes adicionales o aditivos adicionales de polímero pueden estar presentes en la composición de polímero antes de proporcionar al proceso de preparación de cable o se pueden adicionar, por ejemplo, por el productor de cable, durante el proceso de producción de cable.

15

Si, y de manera preferente, la composición de polímero se retícula después de la formación del cable, entonces el agente de reticulación es preferentemente un peróxido, que se puede mezclar con los componentes de la composición de polímero antes o durante el paso (a1). Se prefiere que el peróxido se adicione en la forma de un líquido a la poliolefina (A). Aún de manera más preferente, el agente de reticulación, de manera preferente peróxido, se impregna a las pelotillas sólidas de polímero de la composición de polímero. Las pelotillas obtenidas entonces se proporcionan al paso de producción de cable. Debido a la insaturación, se puede disminuir la cantidad de peróxido. De esta manera, la cantidad del peróxido líquido preferible se puede disminuir y el antioxidante también se puede adicionar en forma líquida, sin embargo aun manteniendo una cantidad baja benéfica de líquidos adicionados a la poliolefina (A). Como resultado se obtienen buena calidad y excelentes propiedades de WTR.

20

25

De manera más preferente, la composición de polímero de la invención se proporciona al paso (a1) del proceso de producción de cable en una forma de producto adecuado, tal como un producto en pelotillas.

Como se mencionó, la composición de polímero es preferentemente reticulable y, de manera preferente las pelotillas de la composición de polímero comprenden también el peróxido antes de la provisión a la línea de producción de cable.

30

En el proceso preferido de producción de cable, el cable obtenido se retícula en el paso (c1), de manera más preferente la por lo menos una capa del cable formado (A) o al menos la capa de aislamiento del cable formado (B) se retícula en el paso (c1) en la presencia de un agente formador de radicales libres, de manera preferente peróxido.

35

Como antes, la modalidad preferida del proceso de producción de cable de la invención es para producir un cable de energía (B).

De manera mucho más preferente, el cable, preferentemente el cable de energía (B), de la invención se retícula después de la formación de las capas de cable. En esta modalidad preferida de producción de cable se produce un cable de energía (B), en donde al menos la capa de aislamiento del cable (B) comprende la composición de polímero como se define anteriormente o en las reivindicaciones y en donde la capa de aislamiento, opcionalmente la capa semiconductor interior y, opcionalmente, la capa semiconductor exterior del cable (B) se retícula en el paso de reticulación mediante reacción con radicales, de manera preferente en la presencia de un agente de reticulación que es preferentemente peróxido.

40

En el paso (c1) anterior de proceso de reticulación de la invención, las condiciones de reticulación pueden variar dependiendo entre otras cosas, del método de reticulación usado, y del tamaño del cable. La reticulación de la invención se efectúa por ejemplo, de una manera conocida de manera preferente a temperatura elevada. Una persona experta puede elegir las condiciones adecuadas de reticulación, por ejemplo, para reticular mediante reacción con radicales o mediante de grupos de silano hidrolizables. Como ejemplo no limitante de un intervalo adecuado de temperatura de reticulación, por ejemplo, al menos 150°C y típicamente no mayor de 360°C.

45

50

#### Métodos de determinación

A menos que se señale de otro modo, los métodos posteriores de determinación se usaron para determinar las propiedades definidas en general en la parte de la descripción y en las reivindicaciones y en la parte experimental.

55

% en peso: por ciento en peso

5 Velocidad de flujo en estado fundido: La velocidad de flujo en estado fundido (MFR, por sus siglas en inglés) se determina de acuerdo a ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la capacidad de fluir, y por lo tanto de la procesabilidad del polímero. Entre mayor sea la velocidad de flujo en estado fundido, menor será la viscosidad del polímero. La MFR se determina a 190°C para polietilenos y se puede determinar a diferentes cargas, tal como 2.16 kg (MFR<sub>2</sub>) o 21.6 kg (MFR<sub>21</sub>). La MFR se determina a 230°C para polipropilenos.

Densidad: Polietileno de baja densidad (LDPE): La densidad se mide de acuerdo a ISO 1183-2. La preparación de la muestra se ejecutó de acuerdo a ISO 1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

10 Contenido de comonomero

a) Contenido de comonomero en copolímero aleatorio de polipropileno:

Se usó espectroscopia infrarroja cuantitativa con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) para cuantificar la cantidad de comonomero. Se logró la calibración por correlación a los contenidos de comonomero determinados por espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

15 El procedimiento de calibración a base de los resultados obtenidos de la espectroscopia de la RMN-<sup>13</sup>C cuantitativa se emprendió de la manera convencional bien documentada en la literatura.

La cantidad de comonomero (N) se determinó como el porciento en peso (% en peso) mediante:

$$N = k_1 (A/R) + k_2$$

20 en donde A es la absorbancia máxima definida de la banda de comonomero, R la absorbancia máxima definida como la altura pico del pico de referencia y con k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub> las constantes lineales obtenidas por calibración. La banda usada para la cuantificación de contenido de etileno se selecciona dependiendo de si el contenido de etileno es aleatorio (730 cm<sup>-1</sup>) o tipo bloque (como en el copolímero de PP heterofásico) (720 cm<sup>-1</sup>). La absorbancia a 4324 cm<sup>-1</sup> se usó como una banda de referencia.

25 b) Cuantificación del contenido de alfa-olefina en polietilenos lineales de baja densidad y polietilenos de baja densidad por espectroscopia de RMN:

El contenido de comonomero se determinó por espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>13</sup>C cuantitativa después de asignación básica (J. Randall JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), 201-317 (1989). Los parámetros experimentales se ajustaron para asegurar la medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica.

30 Se empleó específicamente espectroscopia de RMN en estado de solución usando un espectrómetro Bruker Avance III 400. Se prepararon muestras homogéneas al disolver aproximadamente 0.200 g de polímero en 2.5 ml de tetracloroetano deuterado en tubos de muestra de 10 mm utilizando un bloque térmico y horno de tubo giratorio a 140°C. Los espectros de RMN <sup>13</sup>C de impulso individual de <sup>13</sup>C desacoplados de protón con NOE (activado por energía) se registraron usando los siguientes parámetros de adquisición: un ángulo basculación de 90 grados, 4 exploraciones en falso, 4096 transcientes de un tiempo de adquisición de 1.6 s, un ancho espectral de 20 kHz, una temperatura de 125°C, un esquema de desacoplamiento de protón WALTZ binivel y un retraso de relajación de 3.0 s. El FID resultante se procesó usando los siguientes parámetros de procesamiento: relleno cero a puntos de datos de 32k y apodización usando una función de ventana gaussiana; corrección automática de fase cero y de primer orden y corrección automática de línea base usando un polinomio de quinto orden restringido a la región de interés.

Se calcularon las cantidades usando relaciones corregidas simples de las integrales de señal de sitios representativos en base a métodos bien conocidos en la técnica.

c) Contenido de comonomero de comonomeros polares en polietileno lineal de baja densidad

(1) Polímeros que contienen >6% en peso de unidades de comonomeros polares

45 Se determinó el contenido de comonomero (% en peso) de una manera conocida en base a la determinación por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Posteriormente se ejemplifica la determinación del contenido de comonomero polar de etileno-acrilato de etilo, etileno-acrilato de butilo y etileno-acrilato de metilo. Se prepararon muestras de película de los polímeros para las mediciones de FTIR: se usó un espesor de 0.5-0.7 mm para etileno-acrilato de butilo y etileno-acrilato de etilo y un espesor de película de 0.10 mm para etileno-acrilato de metilo en cantidad de >6% en peso. Las películas se prensaron usando una prensa

de película Specac a 150°C, aproximadamente a 5 toneladas, 1-2 minutos, y luego se enfrió con agua fría de una manera no controlada. El espesor exacto de las muestras de película obtenida se midió.

Después del análisis con FTIR, se trazaron líneas base en el modo de absorbancia para los picos que se van a analizar. El pico de absorbancia para el comonomero se normalizó con el pico de absorbancia de polietileno (por ejemplo, la altura pico para acrilato de butilo o acrilato de etilo a  $3450\text{ cm}^{-1}$  se dividió con altura pico de polietileno a  $2020\text{ cm}^{-1}$ ). El procedimiento de calibración por espectroscopia de RMN se emprendió de la manera convencional que está bien documentada en la literatura, explicada más adelante.

Para la determinación del contenido de acrilato de metilo, se preparó una muestra de película de 0.10 mm de grueso. Después del análisis, se sustrajo la absorbancia máxima para el pico para el acrilato de metilo a  $3455\text{ cm}^{-1}$  con el valor de absorbancia para la línea base a  $2475\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2475}$ ). Entonces, el pico de absorbancia máxima para el pico de polietileno a  $2660\text{ cm}^{-1}$  se sustrajo con el valor de absorbancia para la línea base a  $2475\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{2660} - A_{2475}$ ). La relación entre ( $A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2475}$ ) y ( $A_{2660} - A_{2475}$ ) entonces se calculó de la manera convencional que está bien documentada en la literatura.

El % en peso se puede convertir a % en mol por cálculo. Esto está bien documentado en la literatura.

#### 15 Cuantificación de contenido de copolímero en polímeros por espectroscopia de RMN

El contenido de comonomero se determinó por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa después de la asignación básica (por ejemplo, "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. J. Brandolini and D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. New York). Los parámetros experimentales se ajustaron para asegurar la medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica (por ejemplo, "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger and S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim). Las cantidades se calcularon usando relaciones simples corregidas de las integrales de señal de sitios representativos de una manera conocida en la técnica.

#### (2) Polímeros que contienen 6% en peso o menos de unidades de comonomeros polares

Se determinó el contenido de comonomero (% en peso) de una manera conocida en base a la determinación por espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Posteriormente se ejemplifica la determinación del contenido de comonomero polar de etileno-acrilato de butilo y etileno-acrilato de metilo. Para la medición de FT-IR, se prepararon muestras de película de 0.05 a 0.12 mm de grueso como se describe anteriormente bajo el método 1). Se midió el espesor exacto de las muestras de película, obtenidas.

Después del análisis con FT-IR, las líneas base en el modo de absorbancia se trazaron para los picos que se van a analizar. La absorbancia máxima para el pico para el comonomero (por ejemplo para acrilato de metilo a  $1164\text{ cm}^{-1}$  y acrilato de butilo a  $1165\text{ cm}^{-1}$ ) se sustrajo con el valor de absorbancia para la línea base a  $1850\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{\text{comonomero}} - A_{1850}$ ). Entonces, el pico de absorbancia máxima para el pico de polietileno a  $2660\text{ cm}^{-1}$  se sustrajo con el valor de absorbancia para la línea base a  $1850\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{2660} - A_{1850}$ ). La relación entre ( $A_{\text{comonomero}} - A_{1850}$ ) y ( $A_{2660} - A_{1850}$ ) se calculó. El procedimiento de calibración de espectroscopia de RMN se emprendió de la manera convencional que está bien documentada en la literatura, como se describe anteriormente bajo el método 1).

El % en peso se puede convertir a % en mol por cálculo. Está bien documentado en la literatura.

Posteriormente se ejemplifica como se puede convertir el contenido de comonomero polar obtenido del método (1) o (2) anterior, dependiendo de la cantidad de este, a micromol o mmol por g de comonomero polar como se usa en las definiciones en el texto y reivindicaciones: los milimol (mmol) y los cálculos micromol se han hecho como se describe más adelante.

Por ejemplo, si 1 g del polímero de poli(etileno-co-acrilato de butilo), que contiene 20% en peso de acrilato de butilo, entonces, este material contiene  $0.20/M_{\text{acrilato de butilo}}$  ( $128\text{ g/mol}$ ) =  $1.56 \times 10^{-3}\text{ mol}$ . (= 1563 micromol).

El contenido de unidades de comonomeros polares en el copolímero polar  $C_{\text{comonomero polar}}$  se expresa en mmol/g (copolímero). Por ejemplo, un polímero polar de poli(etileno-co-acrilato de butilo) que contiene 20% en peso de unidades de comonomero de acrilato de butilo tiene una  $C_{\text{comonomero polar}}$  de 1.56 mmol/g.

Los pesos moleculares usados fueron:  $M_{\text{acrilato de butilo}} = 128\text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{acrilato de etilo}} = 100\text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{acrilato de metilo}} = 86\text{ g/mol}$ .

#### 50 Contenido de dobles enlaces carbono-carbono:

##### A) Cuantificación de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono por espectroscopia de IR

## ES 2 406 076 T3

Se usó espectroscopia infrarroja (IR) cuantitativa para cuantificar la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono (C=C). Se logró la calibración por determinación anterior del coeficiente de extinción molar de los grupos funcionales C=C en compuestos modelo representativos de bajo peso molecular de estructura conocida.

- 5 La cantidad de cada uno de estos grupos (N) se determinó como el número de dobles enlaces carbono-carbono por mil átomos de carbono totales ( $C = C/1000C$ ) mediante:

$$N = (A \times 14) / (E \times L \times D)$$

donde A es la absorbancia máxima definida como la altura pico, E el coeficiente de extinción molar del grupo en cuestión ( $1\text{-mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$ ), L el espesor de la película (mm) D la densidad del material ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

- 10 La cantidad total de enlaces C=C por mil átomos de carbono totales se puede calcular a través de la suma de N para los componentes individuales que contienen C=C.

Para las muestras de polietileno, se registraron los espectros infrarrojos en estado sólido usando un espectrómetro de FTIR (Perkin Elmer 2000) en película delgadas moldeadas por compresión (0.5-1.0 mm) a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y se analizaron en el modo de absorción.

- 15 1) Composiciones de polímeros que comprenden homopolímeros y copolímeros de polietileno, excepto copolímeros de polietileno, con >0.4% en peso de comonomero polar

Para polietilenos, se cuantificaron tres tipos de grupos funcionales que contienen C=C, cada uno con una absorción característica y cada uno calibrado a un diferente compuesto modelo dando por resultado coeficientes de extinción individuales:

- 20 - vinilo ( $\text{R-CH=CH}_2$ ) vía  $910\text{ cm}^{-1}$  en base a 1-deceno-[dec-1-eno] que da  $E = 13.131\text{ mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$   
- vinilideno ( $\text{RR}'\text{C=CH}_2$ ) vía  $888\text{ cm}^{-1}$  en base a 2-metil-1-hepteno [2-metilhept-1-eno] que da  $E = 18.241\text{ mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$   
- trans-vinileno ( $\text{R-CH=CH-R}'$ ) vía  $965\text{ cm}^{-1}$  en base a trans-4-deceno [(E)-dec-4-eno] que da  $E = 15.141\text{ mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$
- 25 Para homopolímeros o copolímeros de polietileno con <0.4% en peso de comonomero polar, se aplicó corrección de línea base lineal entre aproximadamente  $980$  y  $840\text{ cm}^{-1}$ .

2) Composiciones de polímero que comprenden copolímeros de polietileno con >0.4% en peso de comonomero polar

- 30 Para copolímeros de polietileno con >0.4% en peso de comonomero polar, se cuantificaron dos tipos de grupos funcionales que contienen C=C, cada uno con una absorción característica y cada uno calibrado a un diferente compuesto modelo dando por resultado coeficientes de extinción individuales:

- vinilo ( $\text{R-CH=CH}_2$ ) vía  $910\text{ cm}^{-1}$  en base a 1-deceno-[dec-1-eno] que da  $E = 13.131\text{ mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$   
- vinilideno ( $\text{RR}'\text{C=CH}_2$ ) vía  $888\text{ cm}^{-1}$  en base a 2-metil-1-hepteno [2-metil-hept-1-eno] que da  $E = 18.241\text{ mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$

- 35 EBA:

Para sistemas de poli(etileno-co-acrilato de butilo) (EBA) se aplicó corrección de línea base lineal aproximadamente entre  $920$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ .

EMA:

- 40 Para sistemas de poli (etileno-co-acrilato de metilo) (EMA) se aplicó corrección de línea base lineal aproximadamente entre  $930$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ .

3) Composiciones poliméricas que comprenden moléculas insaturadas de bajo peso molecular

Para sistemas que contienen especies que contienen C=C de bajo peso molecular, se emprendió la calibración directa usando el coeficiente de extinción molar de la absorción de C=C en la misma especie de bajo peso molecular.

- 45 B) Cuantificación de coeficientes de extinción molar por espectroscopia de IR

Los coeficientes de extinción molar se determinaron de acuerdo al procedimiento dado en ASTM D3124-98 y

## ES 2 406 076 T3

ASTM D6248-98. Los espectros infrarrojos en estado de solución se registraron usando un espectrómetro de FTIR (Perkin Elmer 2000) equipado con una celda líquida de longitud de ruta de 0.1 mm a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

El coeficiente de extinción molar (E) se determinó como  $1\text{ mol}^{-1}\text{mm}^{-1}$  vía:

$$5 \quad E = A/(C \times L)$$

donde A es la absorbancia máxima definida como altura pico, C la concentración ( $\text{mol l}^{-1}$ ) y L el espesor de celda (mm).

Al menos tres soluciones de  $0.18\text{ mol l}^{-1}$  en disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) se usaron y se determinó el valor medio del coeficiente de extinción molar.

### 10 Método de prueba de árboles de agua:

Las muestras se prepararon de acuerdo a ASTM D6097-97a, que es un método de prueba de árboles de agua. Se prepararon placas de pelotillas que contienen tanto el antioxidante como el peróxido (el antioxidante y el peróxido se adicionan en forma de un líquido y de manera separada al polímero) al precalentar durante 5 min y moldeado por compresión durante 5 min a  $120^\circ\text{C}$ , 20 bares y 5 min a  $120^\circ\text{C}$  a 200 bares seguido por enfriamiento a temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de  $14^\circ\text{C}/\text{min}$ . De esta placa, se prepararon 12 especímenes circulares en forma de disco con una deformación de aguja y se reticularon en un molde especialmente diseñado para este tipo de prueba de formación de árboles de agua. Para este segundo paso de preparación, placa se precalentó durante 10 min y moldeado posteriormente durante 10 minutos a  $120^\circ\text{C}$  a 20 bares y, más luego se reticuló durante 10 min a  $180^\circ\text{C}$  a 200 bares seguido por enfriamiento a temperatura ambiente por una velocidad de enfriamiento de  $14^\circ\text{C}$ . Las muestras de disco resultantes tienen un espesor de aproximadamente 6.4 mm, un diámetro de aproximadamente 25.4 mm y una profundidad de aguja de aproximadamente 3.2 mm. Estos discos se desgasificaron durante 168 horas a  $80^\circ\text{C}$  bajo vacío para remover el subproducto que se origina del peróxido. Los especímenes se fijaron en una caja aislante que se colocó en un baño de agua relleno de electrolito de cloruro de sodio 0.01 M y se cultivaron árboles de agua a 5 kV y 1000 Hz durante 30 días a temperatura ambiente. Después de completar el envejecimiento, los especímenes de prueba se cortaron con un micrótopo a muestras de 150-300  $\mu\text{m}$  de grueso que se tiñeron con azul de metileno durante aproximadamente 1 h. La longitud y el ancho de los árboles de agua se determinaron por una inspección visual en un microscopio de luz.

### Parte experimental

30 Se usaron los siguientes componentes en los ejemplos inventivos de la composición de polímero de la invención, dada más adelante.

#### LDPE 1: Copolímero de etileno-1,7-octadieno

Se licuó etileno purificado por compresión y enfriando a una presión de 90 bares y a una temperatura de  $-30^\circ\text{C}$  y se divide en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 toneladas/hora cada una. La CTA (metil-etil-cetona (MEK)), aire y un iniciador comerciales de radicales de peróxido disuelto en un solvente se adicionaron a las dos corrientes líquidas de etileno en cantidades individuales. Se adicionó 1,7-octadieno como un comonomero al reactor en una cantidad de 190 kg/h. Las dos mezclas se bombearon de manera separada a través de un arreglo de 4 intensificadores para alcanzar presiones de 2200-2300 bares y temperaturas de salida de aproximadamente  $40^\circ\text{C}$ . Estas dos corrientes se alimentaron respectivamente al frente (zona 1) (50%) y lado (zona 2) (50%) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida. Los diámetros interiores y longitudes de las dos zonas del reactor fueron 32 mm y 200 m para la zona 1 y 38 mm y 400 m para la zona 2. Se adicionó MEK en cantidades de 115 kg/h a la corriente frontal para mantener una  $\text{MFR}_2$  de aproximadamente 2.1 g/10min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento para alcanzar una temperatura suficiente para empezar la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas pico de  $253^\circ\text{C}$  y  $290^\circ\text{C}$  en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción a una temperatura de inicio de la segunda zona de  $165^\circ\text{C}$ . Se adicionó aire y solución de peróxido a las dos corrientes en cantidades aproximadas para alcanzar las temperaturas pico objetivo. La mezcla de reacción se despresurizó por la válvula de producto, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

50 El LDPE1 obtenido tiene grupos vinilo en una cantidad de 0.82/1000 C y  $\text{MFR}_2 = 2.1\text{ g}/10\text{ min}$

#### LDPE 2: Homopolímero de etileno

##### (polímero comparativo)

Se licuó etileno purificado por compresión y enfriando a una presión de 90 bares y a una temperatura de -

30°C y se divide en dos corrientes iguales de aproximadamente 14 toneladas/hora cada una. La CTA (metil-etil-cetona, MEK), aire y un iniciador comercial de radicales de peróxido disuelto en un solvente se adicionaron a las dos corrientes líquidas de etileno en cantidades individuales. Las dos mezclas se bombearon de manera separada a través de un arreglo de 4 intensificadores para alcanzar presiones de 2100-2300 bares y temperaturas de salida de aproximadamente 40°C. Estas dos corrientes se alimentaron respectivamente al frente (zona 1) (50%) y lado (zona 2) (50%) de un reactor tubular de dos zonas de alimentación dividida. Los diámetros interiores y las longitudes de las dos zonas de reactor fueron 32 mm y 200 m para la zona 1 y 38 mm y 400 m para la zona 2. Se adicionó MEK en cantidades de aproximadamente de 216 kg/h a la corriente frontal para mantener una MFR<sub>2</sub> de aproximadamente 2 g/10 min. La corriente de alimentación frontal se hizo pasar a través de una sección de calentamiento para alcanzar una temperatura suficiente para empezar la reacción de polimerización exotérmica. La reacción alcanzó temperaturas pico de aproximadamente 250°C y 318°C en la primera y segunda zonas, respectivamente. La corriente de alimentación lateral enfrió la reacción a una temperatura de inicio de la segunda zona de 165-170°C. Se adicionó aire y solución de peróxido a las dos corrientes en cantidades suficientes para alcanzar las temperaturas pico objetivo. La mezcla de reacción se despresurizó por la válvula de producto, se enfrió y el polímero se separó del gas sin reaccionar.

El LDPE2 obtenido tiene grupos vinilo en una cantidad de 0.11/1000 C y MFR<sub>2</sub> = 2.0 g/10 min.

Antioxidante (AO): 2,4-bis(octiltiometil)-6-metilfenol (número CAS 110553 - 27-0) que está comercialmente disponible.

Peróxido (POX): dicumilperóxido (número CAS 80-43-3)

Las composiciones de polímero de prueba se dan en la tabla 1, que también muestra los resultados de la determinación de WTR.

Tabla 1: Lo dado (% en peso en base a la cantidad total de composición de polímero):

	LDPE1 (% en peso)	LDPE2 (% en peso)	AO (% en peso)	POX (% en peso)	Longitud de árboles de agua (mm)	Ancho de árboles de agua (mm)
<b>Compuesto inventivo 1</b>	97.69		0.21	0.95	0.50	0.76
<b>Compuesto comparativo 1</b>		98.84	0.21	2.1	0.73	1.07
Grupos vinilo/1000C	0.82/ 1000C	0.11/ 1000C				

Los resultados muestran las propiedades de WTR mejoradas, tanto en la longitud y ancho del árbol de agua, de la composición inventiva 1 que contiene la combinación inventiva de grupos vinilo conjuntamente con el antioxidante en comparación a la composición comparativa. Además, la composición inventiva 1 y la composición comparativa tienen un nivel similar de reticulación, aunque la cantidad de peróxido adicionado de la composición inventiva 1 se puede mantener baja. Y aun se logra la composición inventiva 1 que tiene aún propiedad de WTR mejorada.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de polímero, caracterizada porque comprende
  - una poliolefina (A) y
  - un antioxidante seleccionado de un fenol que tiene dos sustituyentes cada uno que contiene un átomo de azufre y opcionalmente además sustituyentes, y
- 5 en donde la composición de polímero comprende grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0.15/1000 átomos de carbono o más, donde se determina de acuerdo al "contenido de dobles enlaces" descrito anteriormente según métodos de determinación.
- 10 2. La composición de polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el antioxidante es bis[(C1-C12)-tio(C1-C12)alquil]fenol que tiene opcionalmente sustituyentes adicionales.
3. La composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el antioxidante es 2,4-bis(octiltiometil)-6-metil-fenol (número CAS 110553-27-0).
- 15 4. La composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la poliolefina (A) está insaturada y comprende grupos vinilo/1000 átomos de carbono en una cantidad de 0.15/1000 átomos de carbono o más, de manera preferente en una cantidad de 0.20/1000 átomos de carbono más, y de manera preferente la cantidad de grupos vinilo/1000 átomos de carbono es menos de 4.0/1000 átomos de carbono.
- 20 5. La composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizada porque la poliolefina insaturada (A) es un polietileno insaturado.
- 25 6. La composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la poliolefina insaturada (A) es un polietileno insaturado producido en un proceso de polimerización de alta presión, de manera preferente un homopolímero insaturado de baja densidad de etileno (homopolímero de LDPE) o un copolímero insaturado de etileno con al menos un comonómero (copolímero de LDPE), de manera más preferente un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado, de manera preferente con al menos un comonómero poliinsaturado que consiste de una cadena recta de carbonos con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 carbonos entre los dobles enlaces no conjugados, de los cuales al menos uno es terminal.
- 30 7. La composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la poliolefina insaturada (A) es un copolímero de LDPE insaturado de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado, que es un dieno, que se selecciona de dienos de C8 a C14 no conjugados o mezclas de éstos, de manera más preferente 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 estos, de manera más preferente de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, o cualquier mezcla de estos.
- 35 8. La composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además un agente de reticulación.
9. La composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el agente de reticulación es un agente generador de radicales libres, preferentemente peróxido.
- 40 10. Un cable, caracterizado porque se selecciona a partir de:
  - un cable (A) que comprende un conductor circundado por al menos una capa que consiste de la composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, o
  - un cable (B), de manera preferente un cable de energía (B), que comprende un conductor circundado por una capa semiconductor interior, una capa aislante y una capa semiconductor exterior, en donde al menos la capa de aislamiento, comprende la composición de polímero de conformidad con cualquiera de las
- 45 reivindicaciones 1 a 9 anteriores.
11. Un proceso para producir
  - (i) un cable (A) de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque comprende los pasos de

## ES 2 406 076 T3

- (a1) proporcionar y mezclar, de manera preferente mezclar en estado fundido en un extrusor, una composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores;
- (b1) aplicar la mezcla en estado fundido de la composición de polímero obtenida del paso (a1), de manera preferente por (co)extrusión, sobre un conductor para formar al menos una capa del cable (A); y
- 5 (c1) reticular opcionalmente la por menos una capa obtenida en la presencia del agente de reticulación; o
- (ii) un cable (B) de acuerdo a la reivindicación 10 que comprende un conductor circundado por una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento, y una capa semiconductor exterior, en ese orden, en donde el proceso comprende los pasos de
- (a1)
- 10 - proporcionar y mezclar, de manera preferente mezclar en estado fundido en un extrusor, una primera composición semiconductor que comprende un polímero, un agente de relleno conductor y además opcionalmente componentes para la capa semiconductor interior,
- proporcionar y mezclar, de manera preferente mezclar en estado fundido en un extrusor, una composición de polímero para la capa de aislamiento,
- 15 - proporcionar y mezclar, de manera preferente mezclar en estado fundido en un extrusor, una segunda composición semiconductor que comprende un polímero, un agente de relleno conductor y además opcionalmente componentes para la capa semiconductor exterior;
- (b1)
- aplicar en un conductor, de manera preferente por co-extrusión,
- 20 - la mezcla en estado fundido de la primera composición semiconductor obtenida del paso (a1) para formar la capa semiconductor interior;
- la mezcla en estado fundido de composición de polímero obtenida del (a1) para formar la capa de aislamiento, y
- la mezcla en estado fundido de la segunda composición semiconductor obtenida del paso (a1) para formar
- 25 la capa semiconductor exterior,
- en donde al menos la composición de polímero de la capa de aislamiento obtenida comprende una composición de polímero de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores; y
- (c1) reticular opcionalmente la capa de aislamiento, obtenida, opcionalmente la capa semiconductor interior obtenida y opcionalmente la capa semiconductor exterior en la presencia de un agente de reticulación.
- 30 12. El proceso de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque la composición de polímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, se proporciona al paso (a1) ya en una de una mezcla que se produce de antemano al mezclar la poliolefina (A) y el antioxidante conjuntamente, o la poliolefina (A) y el antioxidante se proporciona de manera separada al paso (a1) y se mezclan conjuntamente durante el paso de mezclado (a1) para formar la composición de polímero.
- 35 13. El proceso de conformidad con la reivindicación 11 o 12, caracterizado porque el antioxidante se adiciona a la poliolefina (A) en forma de un líquido para formar la mezcla que entonces se proporciona al paso (a1); o el antioxidante se adiciona de manera separada en forma líquida a la poliolefina (A) durante el paso de mezclado (a1).
- 40 14. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 anteriores, caracterizado porque la por lo menos una capa de cable formado (A) o al menos la capa de aislamiento del cable formado (B) se retícula en el paso (c1) en la presencia de un agente formador de radicales libres.
- 45 15. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque el agente de reticulación, preferentemente peróxido, se adiciona a la poliolefina (A) en la forma de un líquido cuando se produce la mezcla de la poliolefina (A) y el antioxidante y la mezcla entonces se proporciona al paso (a1), o el agente de reticulación, preferentemente peróxido, se adiciona de manera separada en forma líquida a poliolefina (A) durante el paso de mezclado (a1).