

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 504**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/14** (2006.01)

**H01B 9/00** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10015974 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2468813**

54 Título: **Composición de polietileno resistente a abrasión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.07.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NYLANDER, PERRY**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 415 504 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 polietileno resistente a abrasión.

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno que tiene una resistencia mejorada a la formación de abrasión durante la extrusión. Además, la invención se refiere a artículos, en particular artículos multicapa como cables de energía eléctrica, que comprenden la composición de polietileno.

10 Los cables eléctricos, en particular los cables de energía eléctrica para media y alta tensión, están hechos de una pluralidad de capas poliméricas extruidas alrededor del conductor eléctrico. El conductor eléctrico habitualmente está recubierto primero con una capa semiconductor interna, seguida por una capa aislante, después una capa semiconductor externa. A estas capas, se pueden añadir capas adicionales, tal como una capa de barrera al agua y una capa de revestimiento.

15 Normalmente, la capa aislante y la capa semiconductor están hechas de homo- y/o copolímeros de etileno que preferiblemente están entrecruzados.

20 El entrecruzamiento de la composición de polietileno usada es de especial interés ya que la resistencia a la deformación a temperaturas elevadas del cable se puede mejorar.

Para la reacción de entrecruzamiento se usa un polietileno insaturado en combinación con un agente de entrecruzamiento.

25 En general, el grado de insaturación del polietileno depende de las condiciones específicas elegidas para el proceso de polimerización. Esto es cierto para las condiciones de alta presión así como de baja presión. Si, por ejemplo, se produce el polietileno por polimerización de radicales libres (el denominado polietileno de baja densidad, PEBD), el número de dobles enlaces en el polímero habitualmente es bastante bajo. Sin embargo, en muchas situaciones, es deseable usar compuestos de polietileno que tienen un grado de insaturación mayor que puede servir para introducir grupos funcionales en la molécula de polímero o para realizar el entrecruzamiento del polímero.

30 En el documento WO 93/08222, un polietileno de baja densidad (PEBD) insaturado que tenía propiedades de entrecruzamiento mejoradas se preparó mediante polimerización de radicales libres a alta presión de etileno y un tipo específico de comonomeros poliinsaturados. La cantidad aumentada de insaturación del copolímero de PEBD aumenta la actividad de entrecruzamiento cuando se combina con el agente de entrecruzamiento.

35 El entrecruzamiento se puede efectuar añadiendo agentes formadores de radicales libres como peróxidos al material polimérico antes de o durante la extrusión. El agente formador de radicales libres preferiblemente debe permanecer estable durante la extrusión realizada a una temperatura lo suficientemente baja para minimizar la descomposición temprana del peróxido pero lo suficientemente alta para obtener una fusión y homogenización adecuadas. Además, el agente de entrecruzamiento se debe descomponer en un paso de entrecruzamiento posterior a temperatura elevada. Si, por ejemplo, ya se descompone una cantidad significativa de peróxido en el extrusor, iniciando de esta manera el entrecruzamiento prematuro, esto producirá la formación de la denominada "abrasión", es decir, inhomogeneidad, desigualdad de la superficie y posiblemente descoloración en las diferentes capa del cable resultante. Por tanto, se debe evitar cualquier descomposición significativa de los agentes formadores de radicales libres durante la extrusión.

45 Por otra parte, el tratamiento térmico a la temperatura elevada de la capa de polietileno extrusado debe producir alta velocidad de entrecruzamiento y alta eficacia de entrecruzamiento, para obtener una composición que muestra resistencia mejorada a la tensión térmica y mecánica. Por tanto, debe haber un buen equilibrio entre eficacia de entrecruzamiento y supresión de la abrasión en la composición.

50 El documento EP 1 695 996 describe una composición polimérica entrecruzable que comprende una poliolefina insaturada, un agente de entrecruzamiento y además un retardador de abrasión para reducir la formación de abrasión en la composición durante la extrusión manteniendo una alta velocidad de entrecruzamiento.

55 Además, es estado de la técnica que para evitar el entrecruzamiento prematuro, pero aumentar la procesabilidad del compuesto, se deben usar composiciones que tienen tiempos de abrasión más altos. Para aumentar el tiempo de abrasión de una composición también se sabe que con el fin de resolver este problema técnico, se podrían utilizar peróxidos orgánicos que tienen una semivida más larga; sin embargo, esto produce tiempo de curado que son demasiado largos para alcanzar el curado completo. Por tanto, se añaden aditivos que disminuyen el tiempo de curado en la mezcla de peróxidos.

60 Por ejemplo, el documento EP 0 785 229 describe una composición peroxídica resistente a la abrasión utilizable para el curado de elastómeros y poliolefinas que comprende un peróxido, un derivado de hidroquinona como retardador de abrasión y un promotor de curado.

65

Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimérica adecuada para artículos multicapa, en particular para aplicaciones de cables, que muestra resistencia mejorada a la formación de abrasión manteniendo un alto grado de entrecruzamiento, y por tanto, para obtener una composición entrecruzada que tiene propiedades finales mejoradas.

Este objeto se puede lograr mediante una composición de polietileno y el proceso como se definen en las reivindicaciones.

La composición de polietileno entrecruzable según la presente invención comprende

- (i) un polietileno insaturado que tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono de al menos 0,1, y
- (ii) una mezcla de agentes de entrecruzamiento que comprende un primer peróxido que es 1,3 1,4-bis (tert-butilperoxiisopropil)-benceno y un segundo peróxido que es dicumilperóxido, en donde el primer peróxido tiene una temperatura de semivida de 10 horas que es de 1 a 10 grados mayor que la del segundo peróxido controlado por calorimetría diferencial de barrido-seguimiento de la actividad térmica (DSC-TAM) en donde el peróxido probado se diluye a una concentración de 0,1 molar en dodecano,

y en donde dicho primer peróxido está presente en un cantidad de al menos el 8% en peso basado en la cantidad total del primer y segundo peróxidos de la mezcla de agentes de entrecruzamiento.

Un aspecto de la invención mediante el uso de mezclas de peróxidos es reducir la concentración de cada producto de descomposición de peróxidos. Esto disminuirá la fuerza motriz para la migración de cada sustancia de descomposición del peróxido.

Otro aspecto de la invención mediante el uso de mezclas de peróxidos es que la semivida de la mezcla se puede adaptar mediante las concentraciones de los componentes de modo que satisface necesidades específicas, comparado con el uso de los peróxidos puros donde la semivida es fija.

En la figura 1 se muestra el comportamiento de abrasión del polímero 1 probado en combinación con una mezcla de agentes de entrecruzamiento que contienen 1,3 1,4-bis (tert-butilperoxiisopropil)-benceno en combinación con dicumilperóxido (rombos) o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano en combinación con dicumilperóxido (triángulos) (prueba de abrasión de Monsanto).

La figura 2 muestra los resultados de prueba de la prueba de curado de Göttfert usando como muestras de prueba polímero 1 en combinación con una mezcla de agentes de entrecruzamiento que contienen 1,3 1,4-bis (tert-butilperoxiisopropil)-benceno en combinación con dicumilperóxido (rombos) o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano en combinación con dicumilperóxido (triángulos).

La descripción posterior de los polímeros preferibles se prefiere para la composición polimérica de la invención y para el método de entrecruzamiento de la invención.

La presente invención se refiere a una composición de polietileno entrecruzable que comprende un polietileno insaturado, donde en el presente documento el término "polietileno" se pretende que signifique tanto un homo- como un copolímero, por ejemplo, un homo- y copolímero de etileno. El copolímero de etileno puede contener uno o más comonómero(s) según lo cual el etileno formará el contenido de monómero principal presente en cualquier polietileno.

Como se sabe bien, el término "comonómero" se refiere a unidades comonoméricas copolimerizables.

Donde el polietileno es un copolímero de etileno con al menos un comonómero, entonces los comonómeros adecuados se seleccionan de comonómero(s) no polares o comonómeros polares, o cualquier mezcla de los mismos.

Los comonómeros no polares y los comonómeros polares preferibles se describen posteriormente en relación al polietileno producido en un proceso a alta presión. Estos comonómeros se pueden usar en cualquier polietileno de la invención.

Preferiblemente, el polietileno se produce en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas o un polietileno producido en un proceso a alta presión.

Según una forma de realización el polietileno se produce en un proceso de polimerización a alta presión, preferiblemente mediante polimerización por radicales libres en presencia de un iniciador(es). Más preferiblemente el polietileno es un polietileno de baja densidad (PEBD).

Se debe advertir que un polietileno producido en una alta presión (AP) se denomina en el presente documento generalmente PEBD y término que tiene un significado bien conocido en el campo de los polímeros. Aunque el término PEBD es una abreviatura para polietileno de baja densidad, se entiende que el término no limita el intervalo de densidad, pero cubre los polietilenos de AP similares a PEBD con densidades bajas, medias y más altas. El término PEBD describe y distingue solo la naturaleza del polietileno de AP con características típicas, tales como alto grado de ramificación, comparado con el PE producido en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas.

Según la presente invención el PEBD puede ser un homopolímero de etileno de baja densidad (denominado en el presente documento homopolímero de PEBD) o un copolímero de baja densidad de etileno con uno o más comonómero(s) (denominado en el presente documento copolímero de PEBD).

Típicamente, y preferiblemente en aplicaciones de alambre y cable (W&C), la densidad del polietileno es mayor de  $860 \text{ kg/m}^3$ . Preferiblemente la densidad del polietileno no es mayor de  $960 \text{ kg/m}^3$ , y preferiblemente es desde 900 a  $945 \text{ kg/m}^3$ , más preferiblemente desde 910 a  $935 \text{ kg/m}^3$ , lo más preferiblemente desde 915 a  $930 \text{ kg/m}^3$ .

El MFR<sub>2</sub> (2,16 kg, 190°C) del polietileno, preferiblemente del polímero de PEBD, es preferiblemente desde 0,01 hasta 50 g/10 min, más preferiblemente desde 0,01 hasta 30,0 g/10, más preferiblemente es desde 0,1 hasta 20 g/10 min, e incluso más preferiblemente desde 0,2 hasta 10 g/10 min.

En caso de que el polietileno, preferiblemente el polímero de PEBD, sea un copolímero, uno o más comonómeros del copolímero de etileno se seleccionan preferiblemente de comonómero(s) polar(es), comonómero(s) no polar(es) o de una mezcla de comonómero(s) polar(es) y comonómero(s) no polar(es), como se define posteriormente.

Como comonómero polar para el copolímero de etileno, se pueden usar comonómero(s) que contienen 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 comonómero(s) que contienen grupo(s) carboxilo y/o éster como dicho comonómero polar.

Aún más preferiblemente, el/los comonómero(s) polar(es) se selecciona(n) de los grupos de acrilato(s), metacrilato(s) o acetato(s), o cualquier mezcla de mismos.

Si está presente en dicho copolímero de etileno, el/los comonómero(s) polar(es) 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 comonómeros polares se seleccionan de acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, metacrilatos de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o acetato de vinilo. Aún más preferiblemente, dicho copolímero de PEBD polar es un copolímero de etileno con acrilato de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, tal como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo, o cualquier mezcla de los mismos.

Como el/los comonómero(s) no polar(es) para el copolímero de etileno, preferiblemente para el copolímero de PEBD, se pueden usar comonómero(s) diferentes de los comonómeros polares definidos anteriormente.

Preferiblemente, los comonómeros no polares son diferentes del/los comonómero(s) que contienen grupo(s) hidroxilo, grupo(s) alcoxi, grupo(s) carbonilo, grupo(s) carboxilo, grupo(s) éter o grupo(s) éster. Un grupo de comonómero(s) no polar(es) preferible(s) comprende, preferiblemente consiste en, comonómero(s) monoinsaturado(s), es decir, un doble enlace, preferiblemente olefinas, preferiblemente alfa-olefinas, más preferiblemente alfa-olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno; comonómero(s) poliinsaturado(s), es decir, más de un doble enlace; comonómero(s) que contienen un grupo silano; o cualquier mezcla de los mismos. El/los comonómero(s) poliinsaturado(s) se describen además posteriormente con respecto a los copolímeros de PEBD insaturados.

Si el polímero de etileno es un copolímero, preferiblemente comprende desde el 0,001 hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 40% en peso, aún más preferiblemente menos del 35% en peso, aún más preferiblemente menos del 30% en peso, más preferiblemente menos del 25% en peso, de uno o más comonómero(s).

El polietileno usado en la composición de polietileno entrecruzable según la presente invención es insaturado, es decir, el polietileno comprende dobles enlaces carbono-carbono (-C=C-).

El término "instaurado" significa en el presente documento que el polietileno contiene dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono en una cantidad total de al menos 0,1/1000 átomos de carbono.

Si un homopolímero de etileno, preferiblemente un homopolímero de etileno de PEBD, está insaturado, entonces la insaturación puede estar proporcionada, por ejemplo, por un agente de transferencia de cadena (ATC), tal como propileno y/o mediante las condiciones de polimerización.

5 Si un copolímero de etileno, preferiblemente un copolímero de PEBD, está insaturado, entonces la insaturación puede estar proporcionada por uno o más de los siguientes medios:

- por un agente de transferencia de cadena (ATC),
- por uno o más comonómero(s) poliinsaturado(s) o
- 10 • por las condiciones de polimerización.

Se sabe bien que las condiciones de polimerización seleccionadas tales como la temperatura y presión pico, pueden tener influencia sobre el nivel de insaturación.

15 En el caso de un copolímero de etileno insaturado, preferiblemente de un copolímero de PEBD insaturado, el copolímero es por ejemplo, un copolímero de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado, y opcionalmente con otro(s) comonómero(s), tales como comonómero(s) polar(es) que se selecciona preferiblemente de comonómero(s) de acrilato o acetato. Más preferiblemente, un copolímero de PEBD insaturado es un copolímero de PEBD insaturado de etileno con al menos comonómero(s) poliinsaturado(s).

Los comonómeros poliinsaturados adecuados para el polietileno poliinsaturado preferiblemente consisten en una cadena de carbono lineal con al menos 8 átomos de carbono y al menos 4 carbonos entre los dobles enlaces no conjugados, de los que al menos uno es terminal, más preferiblemente, dicho comonómero poliinsaturado es un dieno, preferiblemente un dieno, preferiblemente un dieno que comprende al menos ocho átomos de carbono, el primer doble enlace carbono-carbono es terminal y el segundo doble enlace carbono-carbono no está conjugado al primero. Los dienos preferidos se seleccionan de dienos de no conjugados de C<sub>8</sub> a C<sub>14</sub> 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 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, o cualquier mezcla de los mismos, sin embargo, sin limitación a los dienos anteriores.

Se sabe bien que, por ejemplo, el propileno se puede usar como un comonómero o como un agente de transferencia de cadena (ATC), o ambos, por lo cual puede contribuir a la cantidad total de los dobles enlaces carbono-carbono, preferiblemente a la cantidad total de grupo vinilo. En el presente documento, cuando un compuesto que también puede actuar como comonómero, tal como propileno, se usa como ATC para proporcionar dobles enlaces, entonces dicho comonómero copolimerizable no se calcula respecto al contenido de comonómeros.

Se prefiere que la cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono, que se origina de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos transvinilideno sea al menos 0,1/1000 átomos de carbono, preferiblemente de al menos 0,15/1000 átomos de carbono, incluso más preferiblemente de al menos 0,2/1000 átomos de carbono, lo más preferiblemente de al menos 0,3/1000 átomos de carbono. El límite superior de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono presentes en la poliolefina no está limitado y preferiblemente puede igual a o menor de 5,0/1000 átomos de carbono, preferiblemente igual o menor de 3,0/1000 átomos de carbono.

Más preferiblemente, el polietileno insaturado como se ha definido anteriormente contiene al menos grupos vinilo y la cantidad total de grupos vinilo es preferiblemente mayor de 0,05/1000 átomos de carbono, aún más preferiblemente mayor de 0,08/1000 átomos de carbono, y lo más preferiblemente mayor de 0,11/1000 átomos de carbono. Preferiblemente, la cantidad total de grupos vinilo es d menos de 4,0/1000 átomos de carbono. Más preferiblemente, el polietileno insaturado contiene, antes del entrecruzamiento, grupos vinilo en una cantidad total de más de 0,15/1000 átomos de carbono, preferiblemente de más de 0,20/1000 átomos de carbono, preferiblemente de más de 0,25/1000 átomos de carbono, aún más preferiblemente de más de 0,30/1000 átomos de carbono.

El polietileno insaturado como se ha definido anteriormente, es un homopolímero de etileno insaturado o un copolímero de etileno insaturado de etileno con al menos un comonómero poliinsaturado, preferiblemente un dieno como se ha definido anteriormente, y opcionalmente con otro(s) comonómero(s), y tiene la cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono, que se origina de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos transvinilideno, si están presentes, como se ha definido anteriormente, preferiblemente tiene la cantidad total de grupo vinilo como se ha definido anteriormente.

Dicho polímero de polietileno insaturado, preferiblemente copolímero de PEBD insaturado, es altamente utilizable para la invención para su uso como el polietileno insaturado de la composición polimérica entrecruzable, preferiblemente en un capa, preferiblemente una capa entrecruzable, de un cable de energía eléctrica.

65 Según esto, el polietileno de la invención es preferiblemente un polímero de PEBD, que preferiblemente se produce a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales libres (denominada como polimerización de radicales

- libres a alta presión). El reactor de AP puede ser, por ejemplo, un reactor tubular o autoclave bien conocido o una combinación de los mismos, preferiblemente un reactor tubular. La polimerización a alta presión (AP) y el ajuste de las condiciones del proceso para hacer a medida además las otras propiedades de la poliolefina dependiendo de la aplicación final deseada se conoce y se describe en la bibliografía, y los puede usar fácilmente el experto en la materia. Las temperaturas de polimerización adecuadas se extienden hasta 400°C, preferiblemente desde 80 a 350°C y la presión desde 70 MPa, preferiblemente de 100 a 40 MPa, más preferiblemente de 100 a 350 MPa. La presión se puede medir al menos después de la fase de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura se puede medir en varios puntos durante todos los pasos.
- Después de la separación, el PEBD obtenido típicamente está en una forma de fusión polimérica que normalmente se mezcla y hace pellas de una sección de formación de pellas, tal como un extrusor de pellas, organizado en unión al sistema de reactor de AP. Opcionalmente, se pueden añadir aditivo(s), tales como antioxidante(s) en este mezclador de una manera conocida.
- Se pueden encontrar detalles adicionales de la producción de (co)polímeros de etileno mediante polimerización de radicales libres a alta presión, entre otros, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), pp 383-410 y Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mähling pp. 7181-7184.
- Cuando se prepara un copolímero de etileno insaturado, preferiblemente de PEBD insaturado, entonces, como se sabe bien, el contenido de dobles enlaces carbono-carbono se puede ajustar polimerizando el etileno, por ejemplo, en presencia de uno o más comonómero(s) poliinsaturado(s), agente(s) de transferencia de cadena, o ambos, usando la relación de alimentación deseada entre el monómero de etileno y el comonómero poliinsaturado y/o agente de transferencia de cadena, dependiendo de la naturaleza y cantidad de dobles enlaces C-C deseados para el copolímero de etileno insaturado. El documento WO 9308222 describe una polimerización de radicales libre a alta presión de etileno con monómeros poliinsaturados. Como resultado, la insaturación puede estar uniformemente distribuida a lo largo de la cadena del polímero en una manera de copolimerización al azar. Además, por ejemplo, el documento WO 9635732 describe la polimerización de radicales libres a alta presión de etileno y cierto tipo de  $\alpha,\omega$ -divinilsiloxanos poliinsaturados.
- La composición de polietileno entrecruzable según la presente invención comprende además una mezcla de agentes de entrecruzamiento. En el contexto de la presente invención, un agente de entrecruzamiento se define que es cualquier compuesto capaz de generar radicales que pueden iniciar una reacción de entrecruzamiento que pudiera ser el caso si el compuesto contiene al menos un enlace -O-O-.
- En cualquier caso, la mezcla de agentes de entrecruzamiento de la presente invención comprende un primer y un segundo peróxido que se diferencian en sus semividas.
- La semivida de un peróxido se define como el tiempo que necesita una mitad de una cantidad determinada de peróxido en solución diluida para descomponerse a una temperatura determinada. La velocidad de descomposición es de primer orden y se caracteriza a una temperatura determinada por la ecuación
- $$-dC/dt = kC$$
- donde C es la concentración de peróxido,
- t es el tiempo y
- k es la constante de velocidad de primer orden.
- Por conveniencia al comparar la estabilidad de peróxidos en soluciones diluidas, los peróxidos se enumeran comúnmente según las temperaturas a las que tienen semividas de 10 horas o 1 hora. Cuanto mayor sea la temperatura que corresponde a la semivida, más estable es el peróxido. Las temperaturas de semivida pueden variar basadas en la manera en que se determinan, especialmente el solvente usado.
- Según la presente invención un peróxido indicado como el primer peróxido tiene una temperatura de semivida de 10 horas que es de 1 a 10 grados mayor que la del segundo peróxido, es decir, la mezcla de agentes de entrecruzamiento de la presente invención comprende al menos dos peróxidos que muestran diferentes estabilidades.
- El uso del primer y el segundo peróxido que tienen distintas semividas en la mezcla de agentes de entrecruzamiento evita un entrecruzamiento prematuro indeseado durante la extrusión de la composición, pero permite una velocidad de entrecruzamiento que es lo suficientemente alta para obtener un grado suficiente de entrecruzamiento. Por tanto, la composición de polietileno de la presente invención muestra un buen equilibrio entre eficacia de entrecruzamiento y supresión de formación de abrasión en la composición.

Según la presente invención se prefiere que el primer peróxido tenga una temperatura de semivida de 10 horas que es de 1 a 10 grados o más preferido es de 2 a 8 grados, incluso más preferido de 3 a 6 grados mayor que la del segundo peróxido.

5 El tiempo de semivida y el tiempo de la temperatura de semivida, respectivamente, del primer y segundo peróxidos usados se determinan mediante calorimetría diferencial de barrido-seguimiento de la actividad térmica (DSC-TAM). La descomposición de un peróxido sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k_d = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

10 donde  $k_d$  es la constante de velocidad para la descomposición del peróxido en  $s^{-1}$ , A es el factor de frecuencia de Arrhenius en  $s^{-1}$ ,  $E_a$  es la energía de activación de la descomposición del peróxido en J/mol, R es la constante universal de los gases (= 8,31451 J/(moles·K) y T es la temperatura en grados Kelvin.

15 La concentración de peróxido se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$[P] = [P_0] \cdot \exp(-k_d \cdot t)$$

20 donde [P] es la concentración de peróxido al tiempo t,  $[P_0]$  es la concentración inicial de peróxido y t es el tiempo desde el inicio de la descomposición en s.

La semivida del peróxido,  $t_{1/2}$ , se define como el tiempo que se necesita para que la mitad de la cantidad de peróxido se descomponga. Esto significa que [P] es la mitad de  $[P_0]$  lo que da que:

$$25 \quad t_{1/2} = \ln(2)/k_d$$

Esto, a su vez, significa que la relación entre  $t_{1/2}$  y T se puede expresar como:

$$t_{1/2} = \ln(2)/(A \cdot \exp(-E_a/RT))$$

30 lo que da

$$\ln(t_{1/2}) = \ln(\ln(2)/(A \cdot \exp(-E_a/RT)))$$

35 que a su vez, se puede escribir como

$$\ln(t_{1/2}) = \ln(\ln(2)) - \ln(A) + E_a/(RT)$$

40 Así, determinando la semivida,  $t_{1/2}$ , a un número de temperaturas, T, y representando  $\ln(t_{1/2})$  frente a  $1/T$ , se puede ajustar una línea recta a los puntos de los datos. A partir de esta línea se pueden determinar tanto  $E_a$  como A. La pendiente de la línea será igual a  $E_a/R$ . Por tanto,  $E_a$  será la pendiente de la línea multiplicada por la constante universal de los gases, R:

$$E_a = R \cdot \text{pendiente}$$

45 La intersección de la línea con el eje  $\ln(t_{1/2})$  (int) será igual a  $\ln(\ln(2)) - \ln(A)$ . Por tanto,

$$A = \ln(2)/\exp(\text{int})$$

50 Cuando se conocen  $E_a$  y A, la relación previamente dada

$$t_{1/2} = \ln(2)/(A \cdot \exp(-E_a/RT))$$

55 se puede usar para calcular la semivida a cualquier temperatura determinada. Por consiguiente, la temperatura a la que el peróxido tiene una semivida determinada (es decir, la temperatura de semivida) también se puede calcular usando la misma relación.

60 Además, en la mezcla de agentes de entrecruzamiento de la presente invención el primer peróxido está presente en una cantidad de al menos el 8% en peso basado en la cantidad total del primer y segundo peróxido de la mezcla de agentes de entrecruzamiento.

Se prefiere que el primer peróxido se use en una cantidad de al menos el 10% en peso, más preferido de al menos el 20% en peso, lo más preferido de al menos el 30% en peso basado en la cantidad total del primer y segundo peróxido.

65

Sin embargo, la cantidad usada del primer peróxido preferiblemente no es mayor del 90% en peso, más preferiblemente no mayor del 80% en peso, lo más preferiblemente no mayor del 70% en peso basado en la cantidad total del primer y segundo peróxido.

5 El primer peróxido de los dos peróxidos diferentes es 1,3 1,4-bis(tert-butilperoxiisopropil)-benceno.

El segundo peróxido es dicumilperóxido.

10 La composición de polietileno entrecruzable comprende la mezcla de agentes de entrecruzamiento preferiblemente en una cantidad desde el 0,05 hasta el 5,0% en peso, más preferiblemente en una cantidad desde el 0,1 hasta el 2,5% en peso, lo más preferiblemente en una cantidad desde el 0,3 hasta el 2,0% en peso basado en la composición de polietileno entrecruzable total.

15 También se prefiere que la composición de polietileno entrecruzable comprenda el polietileno insaturado en una cantidad desde el 70 hasta el 99,7% en peso, más preferido en una cantidad desde el 95 hasta el 98,5% en peso, basado en la composición de polietileno entrecruzable total.

20 La composición de polietileno entrecruzable de la presente invención puede contener además aditivos seleccionados del grupo que consiste en potenciador(es) de entrecruzamiento, antioxidante(s), estabilizante(s), negro(s) de carbón y combinaciones de los mismos.

25 Como antioxidante, se pueden mencionar fenoles con impedimento o semiimpedimento estérico, aminas aromáticas, aminas alifáticas con impedimento estérico, fosfatos orgánicos, compuestos tio, y mezclas de los mismos. Los potenciadores de entrecruzamiento típicos pueden incluir compuestos que tienen un grupo alilo, por ejemplo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, y di-, tri- o tetraacrilatos. Como aditivos adicionales, se pueden mencionar aditivo(s) retardador(es) de llama, depurador(es) de ácidos, relleno(s) inorgánico(s), pigmento(s) y estabilizante(s) de tensión.

30 Si se usa un antioxidante, opcionalmente una mezcla de dos o más antioxidantes, la cantidad añadida puede variar desde el 0,005 hasta el 2,5% en peso, basado en el peso de la composición de polietileno entrecruzable. Se prefiere que el/los antioxidante(s) se añada(n) en una cantidad desde el 0,005 hasta el 0,8% en peso, más preferido en una cantidad desde el 0,01 hasta el 0,60% en peso, incluso más preferido en una cantidad desde el 0,03 hasta el 0,50% en peso, basado en el peso de la composición de polietileno entrecruzable.

35 Pueden estar presentes aditivos adicionales en una cantidad desde el 0,005 hasta el 3% en peso, más preferiblemente desde el 0,005 hasta el 2% en peso, basado en el peso de la composición entrecruzable total. Los aditivo(s) retardador(es) de llama y relleno(s) inorgánico(s) se pueden añadir en cantidades mayores.

40 En una forma de realización la composición entrecruzable contendrá negro de carbón. El contenido de negro de carbón usado en la composición de polietileno entrecruzable es preferiblemente desde el 10 hasta el 45% en peso, más preferiblemente desde el 20 hasta el 45% en peso, lo más preferiblemente desde el 30 hasta el 45% en peso basado en la composición de polietileno entrecruzable total. Se puede usar cualquier negro de carbón que sea eléctricamente conductor proporcione la propiedad semiconductor necesaria para la capa semiconductor.

45 Preferiblemente, el negro de carbón puede tener un área de superficie de nitrógeno (BET) de 5 a 400 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 10 a 300 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de 30 a 200 m<sup>2</sup>/g, cuando se determina según ASTM D3037-93. Más preferiblemente el negro de carbón tiene una o más de las siguientes propiedades:

- 50
- i) un tamaño de partícula primario de al menos 5 nm que se define como el número de diámetro de partícula medio según ASTM D3849-95a procedimiento D,
  - ii) número de absorción de yodo (IAN) de al menos 10 mg/g, preferiblemente de 10 a 300 mg/g, más preferiblemente de 30 a 200 mg/g, cuando se determina según ASTM D-1510-07; y/o
  - iii) número de absorción de DBP (ftalato de dibutilo) de 60 a 300 cm<sup>3</sup>/100 g, preferiblemente de 90 a 250 cm<sup>3</sup>/100 g, más preferiblemente de 80 a 200, preferiblemente de 90 a 180 cm<sup>3</sup>/100 g, cuando se mide según ASTM D 2414-06a.
- 55

Más preferiblemente el negro de carbón tiene un área de superficie de nitrógeno (BET) y las propiedades (i), (ii) y (iii) como se han definido anteriormente.

60 Ejemplos no limitantes de negros de carbón preferibles incluyen negros de carbón de horno y negros de acetileno.

65 A partir de la composición de polietileno entrecruzable descrita anteriormente, se puede preparar una composición entrecruzada mediante tratamiento en condiciones de entrecruzamiento. Debido al hecho de que en la presente invención se requiere el uso del primer y segundo peróxido, el entrecruzamiento se inicia aumentando la temperatura a las temperaturas de descomposición de los peróxidos correspondientes, por ejemplo, a una temperatura de al menos 150°C.



5 A partir de la composición de polietileno entrecruzable de la presente invención, se puede preparar un artículo multicapa en donde al menos una capa comprende dicha composición de polietileno. Cuando se inicia el entrecruzamiento, se obtiene un artículo multicapa entrecruzado. Preferiblemente, el artículo multicapa (entrecruzado o no) es un cabe de energía eléctrica.

10 El artículo multicapa se puede preparar en un proceso en donde la composición de polietileno entrecruzable de la presente invención se aplica sobre un sustrato por extrusión. En tal proceso de extrusión, la secuencia de mezcla de los componentes de la composición entrecruzable puede variar, como se explica posteriormente.

15 Según una forma de realización preferida, el polietileno insaturado se mezcla con uno o más antioxidantes, posiblemente en combinación con aditivos adicionales, bien en pellas sólidas o polvo o mediante mezcla por fusión, seguido por la formación de pellas a partir de la fusión. Posteriormente, se añade la mezcla de agentes de entrecruzamiento a las pellas o polvo en un segundo paso. De forma alternativa, la mezcla de agentes de entrecruzamiento ya se podría añadir en el primer paso, junto con el/los antioxidante(s). Las pellas finales se alimentan al extrusor, por ejemplo, a un extrusor de cable.

20 Según otra forma de realización preferida, en lugar de un proceso en dos pasos, el polietileno insaturado, preferiblemente en forma de pellas o polvo, y la mezcla de agentes de entrecruzamiento, opcionalmente antioxidante(s) y/o aditivos adicionales, se añaden a un extrusor de composición, de husillo único o doble. Preferiblemente, el extrusor de composición se opera bajo un cuidadoso control de temperatura.

25 Según otra forma de realización preferida, una mezcla de todos los componentes, es decir, incluyendo la mezcla de agentes de entrecruzamiento, antioxidante(s) y/o opcionalmente aditivo(s) adicional(es), se añade a las pellas o polvo hechos del polietileno insaturado.

30 Según otra forma de realización preferida, se alimentan al extrusor pellas hechas del polietileno insaturado sin componentes adicionales se alimentan al extrusor. Posteriormente, la mezcla de agentes de entrecruzamiento, opcionalmente en combinación con antioxidante(s) y/o aditivo(s) adicional(es), bien se alimentan en la tolva o directamente se alimentan en la fusión polimérica en el extrusor de cable. De forma alternativa, al menos uno de estos componentes, es decir, la mezcla de agentes de entrecruzamiento, antioxidante(s), aditivo(s) adicional(es) o una mezcla de estos componentes se añade ya a las pellas antes de alimentar estas pellas al extrusor de cable.

35 Según otra forma de realización preferida, se prepara una mezcla maestra altamente concentrada. La mezcla maestra también puede comprender uno o más antioxidantes y la mezcla de agentes de entrecruzamiento. Esta mezcla después se añade a/mezcla con el polietileno insaturado. De forma alternativa, solo uno de estos dos componentes está presente en la mezcla maestra inicial mientras que el segundo componente (es decir, bien el/los antioxidante(s) o la mezcla de agentes de entrecruzamiento) se añade por separado.

40 Las condiciones típicas de extrusión se mencionan en el documento WO 93/08222.

45 En una forma de realización preferida dicho artículo de la invención es un cable que comprende un conductor que está rodeado por una o más capas, en donde al menos una capa comprende la composición de polietileno entrecruzable de la invención.

En el contexto de la presente invención, se define un cable de energía eléctrica como un cable que transfiere energía que opera a cualquier tensión.

50 El término "conductor" significa en el presente documento anterior y posteriormente, que el conductor comprende uno o más alambres. Además, el cable puede comprender uno o más de tales conductores. Preferiblemente, el conductor es un conductor eléctrico.

55 En una forma de realización del cable de la invención al menos una capa es una capa aislante que comprende la composición de polietileno entrecruzable de la invención. Por tanto, vista desde otro aspecto la invención proporciona un cable que comprende al menos una capa aislante que comprende la composición de polietileno entrecruzable de la invención.

60 En otra forma de realización del cable de la invención al menos una capa es una capa semiconductor que está hecha de la composición de polietileno de la invención. "Capa semiconductor" significa en el presente documento que dicha capa comprende negro de carbón y tiene una resistividad de volumen de 100.000  $\Omega$ -cm o por debajo cuando se mide a 23°C o 90°C, o, cuando se mide según ISO 3915 usando una placa, tiene una resistividad de volumen de 100  $\Omega$ -cm o por debajo a 23°C, o de 1000  $\Omega$ -cm o por debajo a 90°C. Por tanto, vista desde otro aspecto la invención proporciona un cable que comprende al menos una capa semiconductor que está hecha de la composición de polietileno de la invención.

65

En una forma de realización adicional, el cable de la invención comprende capa(s) de revestimiento y opcionalmente capas seleccionadas de una capa aislante y una capa semiconductor rodeada por dicha capa de revestimiento, en donde dicha(s) capa(s) de revestimiento comprende(n) la composición de polietileno entrecruzable de la invención.

5 El cable producido usando la composición de polietileno de la invención puede ser

- un cable de baja tensión que comprende un conductor rodeado por una capa aislante y opcionalmente una capa de revestimiento, en donde al menos una capa, preferiblemente al menos dicha capa aislante comprende la composición de polietileno entrecruzable de la invención; o
- 10 • un cable de energía eléctrica que comprende un conductor eléctrico rodeado por una o más capas que comprende al menos una capa semiconductor interna, capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden, y opcionalmente rodeado por una capa de revestimiento, en donde al menos una de dichas capas comprende la composición de polietileno de la invención.

15 En la forma de realización del cable de energía eléctrica de la invención anterior, la capa se selecciona preferiblemente de una capa aislante o una capa semiconductor, más preferiblemente al menos de una capa aislante.

20 En el contexto de la presente invención, un cable de baja tensión es un cable que opera a tensiones de 6 kV o por debajo. Un cable de energía eléctrica se define que es un cable que transfiere energía que opera a cualquier tensión, típicamente opera a tensiones mayores de 6 kV. La tensión aplicada al cable de energía eléctrica puede ser alterna (CA), directa (CD) o transitoria (impulso).

25 En una forma de realización preferida, el cable de energía eléctrica preparado según la presente invención opera a tensiones mayores de 6 kV y se conoce, entre otros, como cables de energía eléctrica de media tensión (MT), alta tensión (AT) y extra alta tensión (EAT), términos que tienen significado bien conocido e indican el nivel de operación de tal cable.

30 La capa semiconductor externa de dicho cable de energía eléctrica de la invención puede ser no retirable, es decir, unida y no pelable, o retirable, es decir, no unida y pelable. Dichos términos tienen significados bien conocidos en el campo de alambres y cables.

#### Métodos de determinación

35 A menos que se indique de otra manera los métodos de determinación a continuación se usaron para determinar las propiedades definidas generalmente en la parte de la descripción y reivindicaciones y en la parte experimental.

#### Índice de fluidez

40 El índice de fluidez (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El 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>).

#### 45 Densidad

Polietileno de baja densidad (PEBD): La densidad se midió según ISO 1183-2. La preparación de la muestra se ejecutó según ISO 1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

50 Polietileno de proceso a baja presión: La densidad del polímero se midió según ISO 1183 / 1872-2B.

#### Quantificación de la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono mediante espectroscopia de IR

55 Se uso espectroscopía de infrarrojo (IR) cuantitativa para cuantificar la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono (C=C). La calibración se logró mediante la determinación anterior del coeficiente de extinción molar de los grupos funcionales C=C en compuestos modelo de bajo peso molecular representativos de estructura conocida.

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

$$60 \quad N = (A \times 14) / (E \times L \times D)$$

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

65

La cantidad total de enlaces C=C por mil átomos de carbono totales se puede calcular mediante el sumatorio de N para los componentes individuales que contienen C=C.

5 Para muestras de polietileno se registraron espectros de infrarrojo en fase sólida usando un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 2000) en películas finas (0,5-1,0 mm) moldeadas por compresión a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y analizadas en modo de absorción.

10 (1) Composiciones poliméricas que comprenden homopolímeros y copolímeros de polietileno, excepto copolímeros de polietileno con > 0,4% en peso de comonómero 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 compuesto modelo diferente lo que produce coeficientes de extinción molar individuales:

- 15
- vinilo (R-CH=CH<sub>2</sub>) mediante  $910\text{ cm}^{-1}$  basado en 1-deceno [dec-1-eno] que da  $E = 13,13\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$
  - vinilideno (RR'C=CH<sub>2</sub>) mediante  $888\text{ cm}^{-1}$  basado en 2-metil-1-hepteno [2-metilhep-1-eno] que da  $E = 18,24\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$
- 20
- trans-vinilideno (R-CH=CH-R'') mediante  $965\text{ cm}^{-1}$  basado en trans-4-deceno [(E)-dec-4-eno] que da  $E = 15,14\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$

Para homopolímeros o copolímeros de polietileno con < 0,4% en peso de comonómero polar se aplicó corrección basal lineal entre aproximadamente  $980$  y  $840\text{ cm}^{-1}$ .

25 (2) Composiciones poliméricas que comprenden copolímeros de polietileno con > 0,4% en peso de comonómero polar

30 Para copolímeros de polietileno con > 0,4% en peso de comonómero polar se cuantificaron dos tipos de grupos funcionales que contienen C=C, cada uno con una absorción característica y cada uno calibrado a un compuesto modelo diferente lo que produce coeficientes de extinción molar individuales:

- vinilo (R-CH=CH<sub>2</sub>) mediante  $910\text{ cm}^{-1}$  basado en 1-deceno [dec-1-eno] que da  $E = 13,13\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$
- vinilideno (RR'C=CH<sub>2</sub>) mediante  $888\text{ cm}^{-1}$  basado en 2-metil-1-hepteno [2-metilhep-1-eno] que da  $E = 18,24\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{mm}^{-1}$

EBA:

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

EMA:

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

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

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

**Cuantificación de los coeficientes de extinción molar por espectroscopía de IR**

55 Los coeficientes de extinción molar se determinaron según el procedimiento dado en ASTM D3124-98 y ASTM D6248-98. Se registraron espectros de infrarrojo en estado de solución usando un espectrómetro FTIR (Perkin Elmer 2000) equipado con una célula líquida de longitud de paso de  $0,1\text{ mm}$  a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

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

60

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

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

65

Se usaron al menos tres soluciones de  $0,18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  en disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) y se determinó el valor medio del coeficiente de extinción molar.

#### Prueba de abrasión de Monsanto

5 La resistencia a la formación de abrasión de las diferentes formulaciones se evaluó en un reómetro de troquel móvil Monsanto MDR2000E.

10 Los experimentos se llevaron a cabo usando placas circulares moldeadas en prensa. Las placas circulares se produjeron llenando un molde circular con un diámetro de 39 mm y un espesor de 2,8 mm con el material que contiene el peróxido. El molde y su contenido se pusieron en una prensa que se había calentado a  $120^\circ\text{C}$ . El material se dejó fundir durante 12 minutos sin aplicar presión. Después de esto, el molde se presurizó a 5 baros durante 2 minutos. La prensa se enfrió por refrigeración de agua interna a temperatura ambiente durante 5 a 10 minutos, la presión se mantuvo a 5. La presión se liberó y la placa circular se sacó el molde a mano.

15 El reómetro MDR 2000 "Monsanto" mide el cambio en el módulo de cizalladura en polietileno entrecruzable, donde el/los peróxido(s) en el material se descompone y entrecruza la muestra. El instrumento consiste en dos cámaras de muestras que se calentaron a  $150^\circ\text{C}$ . Estas cámaras se juntaron mediante presión con la muestra entre medias. La cámara inferior osciló  $0,5^\circ$  a una frecuencia de 50 veces/minuto. Se midió el momento de fuerza (troque) en dNm y se registro en un ordenador. Según se entrecruzaba el material del calor de la cámara, el momento de fuerza aumentó. Cuando el material estaba entrecruzado por completo, o todo el peróxido se consumió, la curva se estabiliza. Se probaron dos muestras por material. Los resultados del método medido se dan en las tablas 2 a 4 y en la figura 1.

#### 25 Curado de Göttfert

El grado de entrecruzamiento se determinó en un elastógrafo Göttfert Vario 67.98.

30 Los experimentos se llevaron a cabo usando placas circulares moldeadas en prensa. Las placas circulares se produjeron rellenando un molde circular con diámetro de 39 mm y un espesor de 4,6 mm con el material que contiene el peróxido. El molde y su contenido se pusieron en una prensa que se había calentado a  $120^\circ\text{C}$ . El material se dejó fundir durante 2 minutos sin aplicar presión. Después de esto, el molde se presurizó a 5 baros durante 2 minutos. La prensa se enfrió por refrigeración de agua interna a temperatura ambiente durante 5 a 10 minutos, la presión se mantuvo a 5. La presión se liberó y la placa circular se sacó el molde a mano.

35 El elastógrafo de Göttfert consiste en dos cámaras de muestras calentadas a  $180^\circ\text{C}$ . Estas cámaras se juntaron por presión con la muestra de prueba entre medias. La cámara inferior osciló  $0,5^\circ$  a una frecuencia de 50 veces/minuto. Se midió el momento de fuerza en dNm y se registro en un ordenador. Según se entrecruzaba el material del calor de la cámara, el momento de fuerza aumentó. Cuando el material estaba entrecruzado por completo, o todo el peróxido se consumió, la curva se estabiliza. Se probaron dos muestras por material. Los resultados del método medido se dan en las tablas 2 a 4 y en la figura 2.

#### Determinación de la semivida de los peróxidos

45 Para determinar las temperaturas de semivida de 10 horas de los peróxidos, se siguió la descomposición por calorimetría diferencial de barrido-seguimiento de la actividad térmica (DSC-TAM). Los flujos de calor de las muestras de peróxido diluido a una concentración de 0,1 M en dodecano se compararon con dodecano puro en un equipo de DSC estándar. El calor emitido por la muestra se relaciona directamente con la concentración de peróxido [P], lo que significa que la  $k_d$  en

$$50 [P] = [P_0] \cdot \exp(-k_d \cdot t)$$

se puede determinar siguiendo la extinción exponencial de la emisión de calor a una temperatura ajustada (T), que a su vez da  $t_{1/2}$  como se ha descrito previamente.

#### 55 Calorimetría diferencial de barrido

La temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de cristalización ( $T_{cr}$ ) se midieron con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) TA820 de Mettler en muestras de  $3 \pm 0,5 \text{ mg}$ . Tanto las curvas de cristalización como las de fusión se obtuvieron durante barridos de refrigeración y calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $-10 - 200^\circ\text{C}$ . Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de endotermos y exotermos, respectivamente. El grado de cristalinidad se calculó por comparación con el calor de fusión de un polietileno perfectamente cristalino, es decir,  $290 \text{ J/g}$ .

65 La invención se aclara adicionalmente ahora haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

**Ejemplos**

**Materiales**

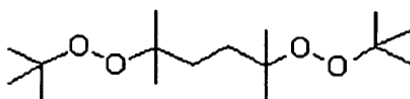
5 (a) Polímeros

El polímero 1 es un polietileno de baja densidad. El polímero se produce en un reactor tubular de alta presión. Además, el polímero 1 tiene un valor de MFR<sub>2</sub> de 2,7 g/10 min, una cantidad total de dobles enlace carbono-carbono/1000 átomos de carbono de 1,17, 0,82 de vinilo, 0,24 de vinilideno, 0,11 de transvinilideno, una temperatura de cristalización de 97°C y una temperatura de fusión de 111°C.

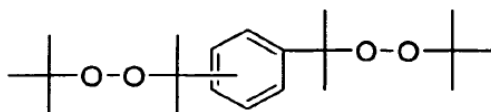
El polímero 2 es un polietileno de baja densidad. El polímero se produce en un reactor tubular de alta presión. Además, el polímero 1 tiene un valor de MFR<sub>2</sub> de 2,0 g/10 min, una cantidad total de dobles enlace carbono-carbono/1000 átomos de carbono de 0,37, 0,11 de vinilo, 0,22 de vinilideno, 0,04 de transvinilideno, una temperatura de cristalización de 99°C y una temperatura de fusión de 112°C.

(b) Peróxidos

20 Peróxido 1: 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano (CAS No. 78-63-7) tiene la siguiente estructura química

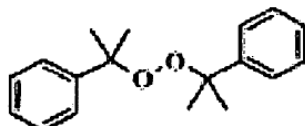


Peróxido 2: 1,3 1,4-bis(tert-butilperoxiisopropil)benceno (CAS No. 25155-25-3) tiene la siguiente estructura química



25

Peróxido 3: dicumilperóxido (CAS No. 80-43-3) tiene la siguiente estructura química



30

Los peróxidos muestras los siguientes tiempos de semivida medidos según DSC-TAM en solución de dodecano 0,1 M.

	2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano (Peróxido 1)	1,3 1,4-bis(tert-butilperoxiisopropil)benceno (Peróxido 2)	Dicumilperóxido (Peróxido 3)
Tiempo	Grados C	Grados C	Grados C
100 horas	102,11	101,01	98,98
10 horas	120,27	119,25	117,05
1 hora	140,29	139,36	136,97
6 minutos	162,45	161,64	159,03
1 minuto	181,41	180,72	177,92
1 segundo	231,61	231,29	227,94

Tabla 1

35

**Resultados de las pruebas**

Ejemplo Polímero	Ej. 1		Ej. 2		Ej. 3		Ej. 4		Ej. 5		Ej. 6		Ej. 7		Ej. 8	
	Comparativo		Referencia		Referencia		Comparativo		Comparativo		Polímero 1		Referencia		Referencia	
Peróxido 1 (% en peso)	0	0,16	0,27	0	0,05	0,11	0,16	0,21								
Peróxido 3 (% en peso)	1,8	1,5	1,3	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2								
Contenido de peróxido 1 en la mezcla de peróxidos (% en peso)	0,0	9,6	17,2	0,0	9,1	21,6	34,8	51,2								
<b>Parámetros de abrasión de Monsanto</b>																
Momento de fuerza máximo (cNm)	3,37	3,08	3,00	3,60	3,36	3,31	3,11	2,88								
Aumento de momento de fuerza = 10% (min)	4,9	5,3	5,4	6,0	7,7	8,2	8,9	10,0								
Aumento de momento de fuerza = 90% (min)	70,9	74,5	77,1	69,7	76,4	80,6	85,3	87,8								
Aumento de momento de fuerza = 1,00 dNm (min)	14,1	16,7	17,8	14,4	18,2	19,8	23,0	27,1								
<b>Parámetros de Göttfert</b>																
Momento de fuerza máximo (Nm)	0,53	0,50	0,49	0,64	0,60	0,61	0,60	0,60								
Aumento de momento de fuerza = 10% (min)	0,71	0,73	0,73	0,69	0,75	0,80	0,83	0,87								
Aumento de momento de fuerza = 90% (min)	3,22	3,67	4,02	3,10	3,84	4,64	5,37	6,12								
Aumento de momento de fuerza = 0,40 Nm (min)	2,82	4,24	5,74	1,74	2,27	2,54	3,00	3,45								

Ejemplo Polímero	Ej. 9		Ej. 10		Ej. 11		Ej. 12		Ej. 13		Ej. 14		Ej. 15		Ej. 16		Ej. 17	
	Comparativo		Polímero 2 Inventivo		Inventivo		Comparativo		Polímero 1 Inventivo		Inventivo		Comparativo		Comparativo		Comparativo	
Peróxido 2 (% en peso)	0	0,19	0,31	0	0	0,06	0,13	0,19	0,25	0,32								
Peróxido 3 (% en peso)	1,8	1,5	1,3	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0	0								
Contenido de peróxido 2 en la mezcla de peróxidos (% en peso)	0	11,2	19,3	0	10,7	24,5	38,8	55,6	100									
<b>Parámetros de abrasión de Monsanto</b>																		
Momento de fuerza máximo (cNm)	3,37	3,77	3,64	3,76	3,73	3,64	3,23	3,29	2,76									
Aumento de momento de fuerza = 10% (min)	4,9	4,8	4,9	7,0	6,4	6,6	8,5	9,0	11,3									
Aumento de momento de fuerza = 90% (min)	70,9	78,3	81,9	73,4	75,8	80,4	86,2	89,5	96,7									
Aumento de momento de fuerza = 1,00 dNm (min)	14,1	13,4	14,2	15,0	15,0	16,3	21,8	23,2	35,4									
<b>Parámetros de Göttfert</b>																		
Momento de fuerza máximo (Nm)	0,53	0,60		0,60		0,64	0,60	0,60	0,57									
Aumento de momento de fuerza = 10% (min)	0,71	0,70		0,67		0,72	0,73	0,76	0,86									
Aumento de momento de fuerza = 90% (min)	3,22	3,80		3,10		4,39	4,82	5,19	6,76									
Aumento de momento de fuerza = 0,40 Nm (min)	2,82	2,36		1,97		2,21	2,72	2,94	4,53									

Tabla 2

Nota:

(1) Todos los tiempos son desde t = 0 (y no desde el mínimo)

(2) Aumento del momento de fuerza X% (min) es el tiempo cuando el momento de fuerza medido corresponde al momento de fuerza mínimo mas el X% de la diferencia entre el momento de fuerza máximo final medido y el momento de fuerza mínimo.

Los resultados de las pruebas muestran que la composición de polietileno entrecruzado tiene un grado suficiente de entrecruzamiento y resistencia mejorada a la formación de abrasión, si se usa una composición de polietileno entrecruzable que comprende un polietileno insaturado y una mezcla de agentes de entrecruzamiento que comprende al menos dos peróxidos que muestran diferentes tiempos de semivida según la presente invención.

5 También se puede ver que la carga total de peróxidos es menor, que es beneficioso para problemas de exudación y reduce la agresión medioambiental.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de polietileno entrecruzable, que comprende
- (i) un polietileno insaturado que tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono de al menos 0,1, y
- 10 (ii) una mezcla de agentes de entrecruzamiento que comprende un primer peróxido que es 1,3 1,4-bis (tert-butilperoxiisopropil)-benceno (CAS RN: 25155-25-3) y un segundo peróxido que es dicumilperóxido, en donde el primer peróxido tiene una temperatura de semivida de 10 horas que es de 1 a 10 grados mayor que la del segundo peróxido controlado por calorimetría diferencial de barrido-seguimiento de la actividad térmica (DSC-TAM) en donde el peróxido probado se diluye a una concentración de 0,1 molar en dodecano, y
- 15 en donde el dicho primer peróxido está presente en una cantidad de al menos el 8% en peso basado en la cantidad total del primer y segundo peróxido de la mezcla de agentes de entrecruzamiento.
2. La composición de polietileno entrecruzable según la reivindicación 1, en donde la mezcla de agentes de entrecruzamiento comprende además aditivo(s) seleccionado(s) del grupo que consiste en potenciador(es) de entrecruzamiento, antioxidante(s), estabilizante(s), negro(s) de carbón y combinaciones de los mismos.
- 20 3. La composición de polietileno entrecruzable según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la composición de polietileno entrecruzable comprende desde 0,05 hasta el 5,0% en peso de la mezcla de agentes de entrecruzamiento.
- 25 4. La composición de polietileno entrecruzable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polietileno insaturado se usa en una cantidad desde el 95 hasta el 99,7% en peso basado en la composición de polietileno entrecruzable total.
- 30 5. Una composición de polietileno entrecruzada, preparada mediante tratamiento de la composición de polietileno según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en condiciones de entrecruzamiento.
6. Un proceso para la preparación de una composición de polietileno entrecruzada, en donde la composición de polietileno entrecruzable según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 se trata en condiciones de entrecruzamiento.
- 35 7. Un artículo multicapa, que tiene al menos una capa que comprende la composición de polietileno entrecruzable según cualquiera de las reivindicaciones 1-4.
- 40 8. El artículo multicapa según la reivindicación 7, en donde el artículo es un cable de energía eléctrica.
9. Un proceso para la producción de un artículo multicapa, en donde la composición de polietileno entrecruzable según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 se aplica como una o más capas sobre un sustrato mediante extrusión.
- 45 10. El proceso según la reivindicación 9, en donde el artículo multicapa es un cable de energía eléctrica y la composición de polietileno entrecruzable se aplica sobre el conductor metálico y/o al menos una capa de recubrimiento del mismo.
- 50 11. Un proceso según la reivindicación 10, en donde el cable de energía eléctrica se trata en condiciones de entrecruzamiento de modo que las capas que comprenden la composición de polietileno entrecruzable según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 se entrecrucen.

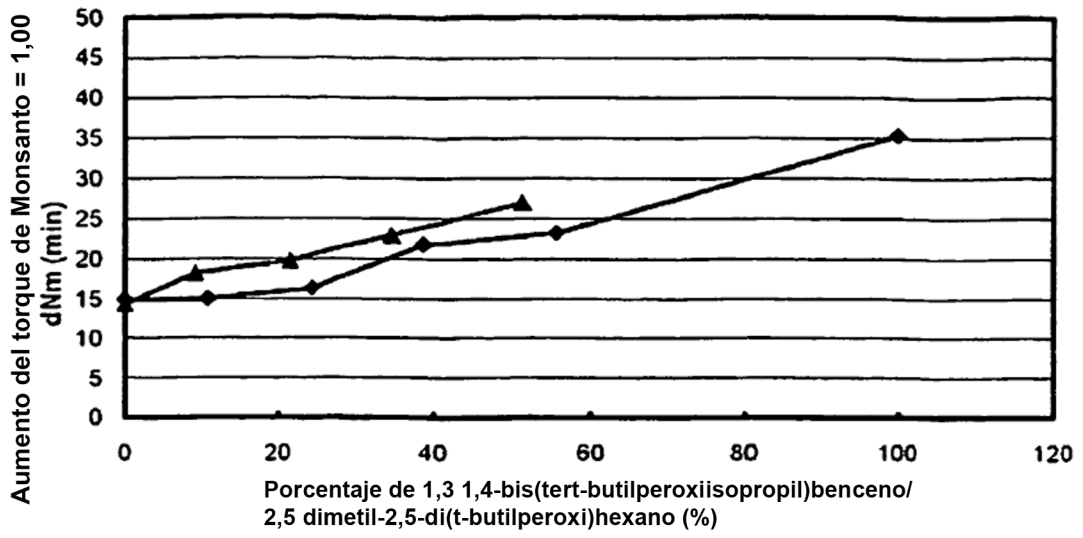


Figura 1

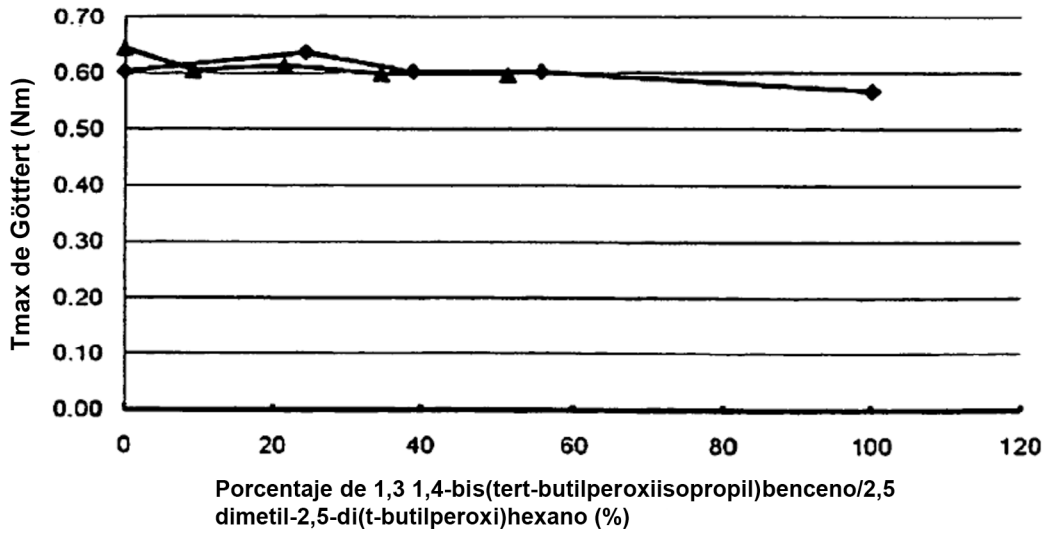


Figura 2