

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 149**

51 Int. Cl.:

**H01B 3/40** (2006.01)

**H01B 7/28** (2006.01)

**H01B 7/295** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2010 E 10013863 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2444980**

54 Título: **Cable que comprende una capa formada por una composición que contiene grupos epoxi**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.05.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FAGRELL, OLA y  
PRIETO, OSCAR**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 461 149 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

Cable que comprende una capa formada por una composición que contiene grupos epoxi.

5 La presente invención se refiere a una capa de cable formada a partir de una composición de poliolefina que comprende grupos epoxi, a un procedimiento para la producción de la misma y a un procedimiento para su reticulación.

10 Habitualmente, en los cables de potencia, tales como cables de potencia de media tensión (de 6 kV a 36 kV) y de alta tensión (> 36 kV), el conductor eléctrico está recubierto, en primer lugar, por una capa semiconductora interior, seguida de una capa de aislamiento, a continuación, por una capa semiconductora exterior y, a continuación, por una capa o capas opcionales, por ejemplo una capa o capas de barrera frente al agua y, en la parte exterior, opcionalmente, una capa o capas de recubrimiento. Habitualmente, las capas del cable se constituyen a base de diferentes tipos de polímeros de etileno.

15 Habitualmente, la capa de aislamiento y las capas semiconductoras consisten en homopolímeros y/o copolímeros de etileno, preferentemente reticulados. El LDPE (polietileno de baja densidad, es decir, polietileno obtenido por polimerización por radicales a presión elevada) reticulado con peróxido, por ejemplo peróxido de dicumilo, combinado con la extrusión del cable, se ha convertido en el material aislante para cables más utilizado.

20 Habitualmente, la capa semiconductora interior comprende un copolímero de etileno, tal como un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), un copolímero de etileno-metacrilato (EMA), copolímeros de etileno-acrilato de etilo (EEA), un copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA), un agente de reticulación (por ejemplo, peróxido) y una cantidad y tipo suficientes de sustancias de carga conductoras para que la composición sea semiconductora. La composición de la capa semiconductora exterior puede diferir de la composición de la capa semiconductora interior

25 en función de si la misma tiene que ser o no desprendible. Si la capa semiconductora exterior no tiene que ser desprendible, se puede utilizar una composición del mismo tipo que para la capa semiconductora interior.

30 Aunque las composiciones según la técnica anterior para capas de cables eléctricos resultan satisfactorias en muchas aplicaciones, persiste el deseo de mejorar sus características, tales como su capacidad de procesamiento y su temperatura de reticulación, y de eliminar o reducir cualquier desventaja que puedan tener.

35 Una desventaja de las capas de cable habituales es que la reticulación de las mismas se lleva a cabo con peróxidos. La reticulación con peróxidos presenta algunas desventajas. Por ejemplo, durante la misma se forman subproductos de bajo peso molecular que presentan un olor desagradable. Además, antes de la extrusión de la composición de poliolefina, el peróxido debe ser añadido en una etapa de procesamiento independiente, lo que hace aumentar la duración del proceso. Además, para alcanzar una densidad de reticulación elevada, es necesario un peróxido orgánico que, tras su degradación, genera una cantidad elevada de subproductos no deseados. La temperatura de degradación del peróxido limita la temperatura máxima posible de la masa fundida en la extrusora a aproximadamente 140°C. Por encima de esta temperatura, en la extrusora tiene lugar una reticulación que daría

40 lugar a la presencia de gel o de partículas chamuscadas en el cable. Sin embargo, esta temperatura máxima de 140°C para la masa fundida en la extrusora limita el caudal de salida de la misma y podría dar lugar a una velocidad de producción menor.

45 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un cable que se pueda reticular hasta el grado de reticulación necesario con una cantidad menor de peróxido, o incluso sin utilizar peróxido en absoluto.

50 Además, otro objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer una composición semiconductora que se pueda reticular a temperatura elevada y a una velocidad lineal del cable elevada.

Los objetivos anteriores se alcanzan, según la presente invención, dando a conocer un cable, según la reivindicación 1, en el que la sustancia de carga conductora opcional es preferentemente negro de humo.

55 En el presente documento, el cable según la presente invención se denomina también, de forma abreviada, cable.

En la presente invención, el término "formado con" incluye también el caso en el que la composición se ha sometido a condiciones a las que tiene lugar la reticulación de los grupos epoxi promovida por el agente de reticulación (B). Por consiguiente, la capa puede comprender la composición o el producto obtenido a partir de la composición tras la reticulación, o preferentemente consiste en los mismos.

60 El término "rodeado" incluye el caso en que la capa respectiva esté unida directamente al conductor, así como el caso en que una o más capas adicionales estén presentes entre la correspondiente capa y el conductor.

65 En el presente documento, la composición de poliolefina, según la presente invención, comprendida, como mínimo, en una capa de cable, se designa también, de forma abreviada, composición de poliolefina, y el polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi se designa también, de forma abreviada, polímero de olefina (A).

En el presente documento, tanto en el texto anterior como en el posterior, el término “conductor” significa que el conductor comprende uno o más hilos. Dicho hilo puede tener cualquier aplicación y ser, por ejemplo, hilo óptico, de telecomunicaciones o eléctrico. Además, el cable puede comprender uno o más conductores de este tipo.  
5 Preferentemente, el conductor es un conductor eléctrico y comprende uno o más hilos metálicos.

Se cree que los ácidos de Lewis o los ácidos de Brönsted, como agentes de reticulación (B), catalizan la reacción de reticulación, pero sin que se produzca un cambio neto sustancial en la cantidad de dicha sustancia presente en el sistema. Además, a nivel molecular, se cree que el agente de reticulación (B) se regenera, como mínimo en parte,  
10 durante cada conjunto de acontecimientos químicos microscópicos que llevan de una entidad molecular de reactivo a una entidad molecular de producto, según la definición de “catalizador” que se da en IUPAC, Pure Appl. Chem., 66, 1077-1184 (1994), que se incorpora al presente documento como referencia. La expresión regenerar “como mínimo en parte” significa que, como es bien sabido, el efecto del agente de reticulación se puede ver afectado por los demás componentes presentes en la composición de polímero.

15 La cantidad del presente agente de reticulación (B) que se utiliza se puede elegir, en función del efecto catalítico deseado.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el presente nuevo tipo de agente de reticulación epoxi (B) proporciona una capacidad de reticulación superior de los grupos epoxi. Por consiguiente, la cantidad de agentes formadores de radicales, tales como peróxidos, se puede reducir o eliminar por completo. Además, la cantidad de subproductos volátiles que se forman durante la reacción de reticulación es ventajosamente baja. De este modo se aumenta la seguridad y, además, el tiempo de producción se reduce, dado que se puede reducir o eliminar una etapa de procesamiento adicional, tal como la etapa de desgasificación. Por otra parte, los cables que se obtienen tienen  
20 menos problemas de olores.

Preferentemente, la como mínimo una capa del cable es seleccionada entre una capa de aislamiento, una capa semiconductora o una capa de recubrimiento, preferentemente entre una capa de aislamiento o una capa semiconductora.  
30

Si una capa semiconductora comprende la composición de poliolefina, según la presente invención, la composición comprende, además, una sustancia de carga conductora. Por consiguiente, en el presente documento, la composición de poliolefina que comprende, además, una sustancia de carga conductora y está presente en la capa semiconductora se designa también, de forma abreviada, composición de poliolefina semiconductora.  
35

Preferentemente, la resistividad volumétrica de la composición de poliolefina semiconductora, determinada según la norma ISO 3915 (1981) a temperatura ambiente, es no mayor de 100.000 ohm-cm, preferentemente no mayor de 1.000 ohm-cm.

40 Preferentemente, el cable es un cable de potencia, preferentemente un cable de potencia que funciona a tensiones de entre 6 kV y 36 kV, los conocidos como cables de media tensión (MV), a tensiones superiores a 36 kV, los conocidos como cables de alta tensión (HV) o de muy alta tensión (EHV), y de la forma más preferente es un cable MV. Estos términos tienen significados bien conocidos e indican el nivel de funcionamiento de este tipo de cables.

45 Más preferentemente, el cable es un cable de potencia, según la reivindicación 2.

Opcionalmente, una o más de la otra u otras capas comprenden una composición de poliolefina (b), o preferentemente consisten en la misma, comprendiendo dicha composición

50 - un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B1), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi, preferentemente, como mínimo, un agente de reticulación (B1) que es seleccionado entre

55 (i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos,

(iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino,

60 (iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH,

(v) anhídridos de ácidos carboxílicos,

65 (vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo de ácido carboxílico,

o cualquier mezcla de los mismos.

Aún más preferentemente, el cable es un cable de potencia que comprende un conductor rodeado, como mínimo, por una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductor exterior, en este orden, en el que, como mínimo, la capa semiconductor exterior comprende la composición de poliolefina, o preferentemente consiste en la misma, comprendiendo dicha composición

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

- como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, tal como se han definido en la reivindicación 1,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido en la reivindicación 1; o

(iii) cualquier mezcla de los mismos, y

- opcionalmente, una sustancia de carga conductora;

y, opcionalmente, una o más de la otra u otras capas comprenden una composición de poliolefina (b), o preferentemente consisten en la misma, comprendiendo dicha composición

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B1), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi, preferentemente, como mínimo, un agente de reticulación (B1) que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos,

(iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino,

(iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH,

(v) anhídridos de ácidos carboxílicos,

(vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico,

o cualquier mezcla de los mismos.

En cualquiera de las realizaciones preferentes, la utilización de peróxido, con los problemas no deseados que se han descrito anteriormente, se puede reducir notablemente o eliminarse por completo.

Por consiguiente, la composición de poliolefina contiene, preferentemente, como máximo el 3,0% en peso, preferentemente, menos del 2,0% en peso, más preferentemente, entre el 0% y menos del 1,5% en peso, de agentes formadores de radicales, tales como peróxidos, y aún más preferentemente, la composición de poliolefina no contiene ningún peróxido añadido. Aún más preferentemente, las composiciones de polímero que se utilizan para preparar las capas del cable contienen, como máximo, el 3,0% en peso, preferentemente, menos del 2,0% en peso, más preferentemente entre el 0% y menos del 1,5% en peso, de peróxidos, y aún más preferentemente, la composición de poliolefina no contiene ningún peróxido añadido, y de la forma más preferente no contiene ningún agente formador de radicales.

La composición de poliolefina, según la presente invención, presenta igualmente muy buenas propiedades de desprendimiento, lo que resulta ventajoso, por ejemplo, en aplicaciones de semiconductores desprendibles en hilos y cables, en los que resultan deseables capas semiconductoras desprendibles.

Aún más preferentemente, el cable de potencia es un cable, según la reivindicación 4.

El cable de potencia más preferente es un cable, según la reivindicación 5.

En la realización preferente, la capa semiconductor exterior comprende la composición de poliolefina semiconductor, según se define anteriormente o a continuación, o preferentemente consiste en la misma, y la capa de aislamiento comprende la composición de poliolefina (b), según se define anteriormente o a continuación, o preferentemente consiste en la misma.

Dicha realización de cable permite reticular el cable sin utilizar peróxidos, lo que resulta muy beneficioso teniendo en cuenta los problemas que provoca la utilización de los mismos, tal como se ha descrito anteriormente.

5 Los siguientes subgrupos y variantes preferentes de los componentes, es decir, el polímero de olefina (A), el agente de reticulación (B) o el agente de reticulación (B1), se pueden combinar en cualquier orden y aplicarse, naturalmente, a la composición de poliolefina, la composición de poliolefina semiconductora y la composición de poliolefina (b), así como al cable, según la presente invención.

10 Preferentemente, el agente de reticulación (B) está presente en una cantidad, como mínimo, del 0,05% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 0,1% en peso, y de la forma más preferente, como mínimo, del 0,2% en peso, con respecto a la cantidad de polímero de olefina (A) y agente de reticulación (B).

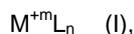
15 Preferentemente, el agente de reticulación (B) está presente en una cantidad del 8,0% en peso o menor, más preferentemente en una cantidad del 5,0% en peso o menor, y de la forma más preferente en una cantidad del 2,0% en peso o menor, con respecto a la cantidad de polímero de olefina (A) y agente de reticulación (B).

20 Los ácidos de Lewis y ácidos de Brønsted adecuados como agente de reticulación (B) son bien conocidos y están disponibles en el mercado, o bien se pueden producir de acuerdo con la bibliografía conocida, o de forma análoga a la misma.

25 En el presente documento, un ácido de Lewis como agente de reticulación (B) se define como una entidad molecular (y las especies químicas correspondientes) aceptora de pares de electrones y, por consiguiente, capaz de reaccionar con una base de Lewis y formar un aducto de Lewis compartiendo el par de electrones proporcionado por dicha base de Lewis.

En la presente invención, los lantánidos son el lantano, el cerio, el praseodimio, el neodimio, el samario, el europio, el gadolinio, el terbio, el disprosio, el holmio, el erbio, el tulio, el iterbio o el lutecio.

30 Los ácidos de Lewis preferentes son los compuestos que presentan la siguiente fórmula (I)



en la que

35 M es un elemento seleccionado entre los lantánidos o un elemento de los grupos 2 a 14 de la tabla periódica de la IUPAC (1989), excepto los elementos del grupo 7 de dicha tabla periódica de la IUPAC (1989) y Be, C, Si, Ge, Tl, Pb, Tc, Hg y Cd,

40 cada L es igual o diferente, y es un ligando enlazado a M; y

m está comprendido entre 1 y 4, y n está comprendido entre 1 y 4, con la condición de que m-n sea 0.

45 De este modo, el entero "n" depende del estado de oxidación +m y se elige de modo que la carga neta del compuesto  $M^{+m}L_n$  sea 0.

50 En un subgrupo más preferente de ácidos de Lewis de compuestos de fórmula (I) M es seleccionado entre los lantánidos y un elemento de los grupos 4, 11, 12, 13 y 14 de la tabla periódica de la IUPAC (1989), excepto los elementos del grupo 7 de la tabla periódica de la IUPAC (1989) y C, Si, Ge, Tl, Pb, Tc, Hg y Cd; más preferentemente, M es un elemento que es seleccionado dentro de los grupos 4, 11, 12, 13 o 14, tal como se ha definido anteriormente, más preferentemente M es seleccionado entre Ti (titanio), Zr (zirconio), Hf (hafnio), Sn (estaño), Al (aluminio), Cu (cobre), Zn (zinc) y B (boro), más preferentemente, M es Ti, Al, Sn, Zn o Cu, y de la forma más preferente, M es Ti, Zn, Cu o Al, y, aún más preferentemente, es Ti o Al.

55 En la presente invención, el término "opcional" significa "que puede o no estar presente"; por ejemplo, "opcionalmente sustituido" cubre las posibilidades de que esté o no presente un sustituyente. Naturalmente, el término "no sustituido" significa que no está presente ningún sustituyente.

60 Los siguientes subgrupos preferentes de compuestos de fórmula (I) son generalizables en cualquier combinación o combinaciones:

65 La posición del heteroátomo en el grupo hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, o en el sistema de anillo de hidrocarbilo aromático opcionalmente sustituido, o en el sistema de anillo formado por dos o tres o más L junto con M, no está limitada. En consecuencia, cualquier hidrocarbilo puede estar enlazado a M a través de un heteroátomo y/o los átomos de carbono de cualquier hidrocarbilo pueden estar interrumpidos por uno o más heteroátomos.

Los sustituyentes opcionales pueden estar unidos a un átomo de carbono o a un heteroátomo del grupo hidrocarbilo. Los sustituyentes opcionales son seleccionados independientemente entre un grupo funcional, que es seleccionado preferentemente entre uno o más de entre  $=O$ ,  $-OH$ ,  $NR^1R^2$ , donde  $R^1$  o  $R^2$  son H o un alquilo  $C_1-C_{12}$ ;  $-COOR^4$ , donde  $R^4$  es H o un alquilo  $C_1-C_{12}$ ;  $-CONR^5$ , donde  $R^5$  es H o un alquilo  $C_1-C_{12}$ ; halógeno, preferentemente F, Cl o Br,  $-OH$ ; metanosulfonato de metilo o etilo;  $CF_3O_3^-$ , o entre un hidrocarbilo con hasta 20 átomos de carbono, en el caso de cualquier sistema de anillo presente en el hidrocarbilo o formado por el mismo. Cualquier sistema de anillo presente en L, o formado por dos o más L, puede ser un sistema de anillo monocíclico o policíclico. Policíclico se refiere a sistemas de anillo condensados, y también a sistemas de anillo formados por tres ligandos L enlazados entre sí a través de X y M. En caso de que dos o más L forman un sistema de anillo, el anillo puede ser saturado, parcialmente insaturado o aromático, siendo preferentemente saturado. El número de átomos del anillo en cualquier sistema de anillo está comprendido preferentemente entre 5 y 14.

En el subgrupo preferente de compuestos de fórmula (I), el grupo hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, como L, es más preferentemente

(i) un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, con hasta 30 átomos de carbono; más preferentemente, un alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado, un alquenilo  $C_2-C_{20}$  lineal o ramificado, o un alquinilo  $C_2-C_{20}$  lineal o ramificado, más preferentemente un alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado, un alquenilo  $C_2-C_{20}$  lineal o ramificado;

(ii) un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado, o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo aromático; preferentemente, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado; o

(iii) un grupo hidrocarbilo cíclico opcionalmente sustituido, saturado o parcialmente insaturado, en el que uno o más átomos del anillo son, opcionalmente, un heteroátomo seleccionado entre N, O, P, S o Si, preferentemente N, O o P.

Preferentemente, cualquier grupo hidrocarbilo cíclico opcionalmente sustituido está saturado y contiene de 5 a 7 átomos en el anillo. Preferentemente, cualquier sistema de anillo aromático opcionalmente sustituido es un sistema de anillo de fenilo, naftilo o antraceno opcionalmente sustituido.

El subgrupo más preferente es el de los compuestos de fórmula (I), en el que el grupo hidrocarbilo saturado o parcialmente insaturado, sustituido o no sustituido, como L, es

(i) un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado; más preferentemente, un alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado, un alquenilo  $C_2-C_{20}$  lineal o ramificado, o un alquinilo  $C_2-C_{20}$  lineal o ramificado, más preferentemente, un alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado, o un alquenilo  $C_2-C_{20}$  lineal o ramificado;

(ii) un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado, o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo aromático opcionalmente sustituido; preferentemente, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado; o

(iii) un grupo hidrocarbilo cíclico opcionalmente sustituido, saturado o parcialmente insaturado, en el que uno o más átomos del anillo son, opcionalmente, un heteroátomo seleccionado entre N, O, P, S o Si (preferentemente N, O o P).

En un subgrupo aún más preferente de los compuestos de fórmula (I):

M es Ti, Zr, Hf, Sn, Cu, Zn o Al, preferentemente Ti, Sn, Zn, Cu o Al;

cada L es un grupo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono y es seleccionado independientemente entre hidrocarbilo opcionalmente sustituido sin heteroátomos; un grupo  $-O$ -hidrocarbilo opcionalmente sustituido; un grupo  $-O-(C=O)$ -hidrocarbilo; un grupo  $-O-(P=O)$ -hidrocarbilo; o dos o tres L son  $-O$ -hidrocarbilo enlazados entre sí a través de un átomo X, que es un átomo de C o N, y forman junto con M un sistema de anillo cíclico; en el que cada hidrocarbilo es independientemente tal como se ha definido anteriormente; y

n es 4 en el caso de Ti, Zr, Hf o Sn; 3 en el caso de Al o B; y 2 en el caso de Cu o Zn.

Los ácidos de Lewis más preferentes como agente de reticulación (B) son el subgrupo de compuestos de fórmula (I), en el que

M es Ti, Sn o Al, y de la forma más preferente es Ti o Al;

cada L es un grupo hidrocarbilo que es seleccionado independientemente entre:

- 5
- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado;
  - 10 - -O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, -O-(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, más preferentemente, -O-(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcional y preferentemente, uno o dos, preferentemente uno, sustituyente, que es preferentemente (=O);
  - 15 - -O-(P=O)-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, -O-(P=O)-(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, más preferentemente O-(P=O)-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado); o
  - 20 - tres L son independientemente -O-etileno-, cada uno de ellos enlazado a X, que es N, y las tres L forman, junto con M, un sistema de anillo policíclico; y
- n es 4 en el caso de Ti, Zr, Hf o Sn, 3 en el caso de Al o B, y 2 en el caso de Cu o Zn.

25 En el subgrupo preferente anterior de compuestos de fórmula (I), cuando tres L son independientemente -O-etileno-, cada uno de ellos enlazado a X, que es N, y las tres L forman, junto con M, un sistema de anillo policíclico, m es preferentemente Ti, n es 4 y la L restante es -O-(alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) lineal o ramificado), preferentemente -O-(alquilo (C<sub>1-6</sub>) lineal o ramificado).

30 Son ejemplos de ácidos de Lewis particularmente preferentes como agente de reticulación (B) los compuestos (trietanolatoamina)Ti-O-R<sub>20</sub>, en los que R<sub>20</sub> es un alquilo (C<sub>1-12</sub>) lineal o ramificado, preferentemente un alquilo (C<sub>1-6</sub>) lineal o ramificado, tal como isopropanolato de trietanolatoamina de titanio (número CAS 74665-17-1). Otros ácidos de Lewis particularmente preferentes son tetrabutanolato de zirconio (CAS 1071-76-7); tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8), diestearato de aluminio (número CAS 300-92-5), dilaureato de dioctilestaño (número CAS 3648-18-81), monoisopropanolato de triestearato de titanio, acetilacetato de zinc (II) hidratado (número CAS 108503-47-5), acetilacetato de cobre (II) (número CAS 13395-16-9), diisopropanolato de diacetilacetato de titanio (número CAS 27858-32-8); butóxido de titanio (IV) (número CAS 5593-70-4), bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio (número CAS 17927-72-9), isopropóxido de titanio (IV) (número CAS 546-68-9), ortotitanato de tetrakis(2-etilhexilo) (número CAS 1070-10-6), Tetrakis(trietanolaminato) de zirconio (IV) (número CAS 101033-44-7), estearato de zinc (número CAS 557-05-1), complejo de etilamina y trifluoruro de boro (número CAS 75-23-0). Los ácidos de Lewis más preferentes son seleccionados entre isopropanolato de trietanolatoamina de titanio (número CAS 74665-17-1), tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8), bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio (número CAS 17927-72-9), dilaureato de dioctilestaño (número CAS 3648-18-81), acetilacetato de zinc (II) hidratado (número CAS 108503-47-5) y acetilacetato de cobre (II) (número CAS 13395-16-9). Un ácido de Lewis aún más preferente es seleccionado entre isopropanolato de trietanolatoamina de titanio (número CAS 74665-17-1).

En otra realización preferente, cada L es un grupo que es seleccionado independientemente entre:

- 50
- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado;
  - 55 - -O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, -O-(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, más preferentemente -O-(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcional y preferentemente, uno o dos, preferentemente uno, sustituyente, que es preferentemente (=O);
  - 60 - -O-(P=O)-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, -O-(P=O)-(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, más preferentemente O-(P=O)-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado); o

65

- tres L son independientemente -O-etileno-, cada uno de ellos enlazado a X, que es N, y las tres L forman, junto con M, un sistema de anillo policíclico; y

5 En cuanto a los ácidos de Brönsted como agente de reticulación (B), en el presente documento un ácido de Brönsted se define como un compuesto que actúa como dador de protones. Los ácidos de Brönsted preferentes como agente de reticulación (B) son ácidos sulfónicos o cualquier anhídrido u otros derivados de los mismos, más preferentemente un ácido sulfónico orgánico, más preferentemente un grupo hidrocarbilo sustituido, como mínimo, con un sustituyente de ácido sulfónico (incluido el  $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-O-SO}_2\text{-CF}_3$  y  $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-CH}_3$ ), o un sistema de anillo aromático de hidrocarbilo que presenta, como mínimo, un sustituyente de ácido sulfónico y, opcionalmente, otros  
10 sustituyentes, que presentan preferentemente uno o más sustituyentes hidrocarbilo con hasta 50 átomos de carbono. El sistema de anillo de hidrocarbilo aromático y el hidrocarbilo son tal como se han definido anteriormente para los ácidos de Lewis. En el ácido sulfónico orgánico, pueden estar presentes uno, dos o más grupos ácido sulfónico. Son ácidos sulfónicos adecuados como agente de reticulación (B), por ejemplo, los que se utilizan como catalizadores de condensación de silano y se describen, por ejemplo, en los documentos EP736065, EP1849816,  
15 EP1309631, EP1309632, US6441097B y US2008097038A.

El ácido de Brönsted más preferente como agente de reticulación (B) es el ácido sulfónico orgánico aromático que comprende el elemento estructural:

20  $\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_x$  (II),

donde Ar es un grupo arilo, que puede estar sustituido o no sustituido, y que, si lo está, entonces lo está preferentemente, como mínimo, con un grupo hidrocarbilo de hasta 50 átomos de carbono, siendo x como mínimo 1, o un precursor del ácido sulfónico de fórmula (II), incluido un anhídrido de ácido del mismo, o un ácido sulfónico de fórmula (II) al que se ha provisto de un grupo o grupos protectores hidrolizables, por ejemplo un grupo acetilo que se  
25 puede eliminar por hidrólisis.

El ácido sulfónico de fórmula (II) como agente de reticulación (B) puede comprender la unidad estructural, según la fórmula (II), una o varias veces, por ejemplo, dos o tres veces (como unidad repetitiva (II)). Por ejemplo, dos  
30 unidades estructurales, según la fórmula (II), pueden estar enlazadas entre sí a través de un grupo puente, tal como un grupo alquileo.

Preferentemente, en el ácido sulfónico de fórmula (II) como agente de reticulación (B) de fórmula (II), x es 1, 2 o 3, y más preferentemente x es 1 o 2.

Más preferentemente, compuestos de fórmula (II), en los que Ar es un grupo fenilo, un grupo naftaleno o un grupo aromático que comprende tres anillos condensados, tales como fenantreno y antraceno.

Más preferentemente, el ácido sulfónico orgánico aromático de fórmula (II), como el ácido de Brönsted más preferente como agente de reticulación (B), tiene entre 6 y 200 átomos de C, más preferentemente entre 7 y 100 átomos de C.

Son ejemplos no limitativos de compuestos de ácido sulfónico de fórmula (II) el ácido p-toluenosulfónico, el ácido 1-naftalenosulfónico, el ácido 2-naftalenosulfónico, el p-toluenosulfonato de acetilo, el metanosulfonato de acetilo, el ácido dodecibencenosulfónico, el metanosulfonato de octadecanoilo y el ácido tetrapropilbencenosulfónico; cada uno de los cuales, independientemente, puede estar adicionalmente sustituido.

Un ácido de Brönsted aún más preferente como agente de reticulación (B) es el ácido sulfónico de fórmula (II), que está sustituido, es decir, en el que Ar es un grupo arilo sustituido, como mínimo, con un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ . En este subgrupo más preferente del ácido sulfónico de fórmula (II), aún más preferentemente Ar es un grupo fenilo y x es, como mínimo, uno (es decir, el fenilo está sustituido, como mínimo, con un  $\text{-S(=O)}_2\text{OH}$ ), más preferentemente x es 1, 2 o 3, y más preferentemente x es 1 o 2.

El ácido sulfónico más preferente como agente de reticulación (B) es el ácido sulfónico (II) que es un ácido p-toluenosulfónico, es decir el 1-metil-4-S(=O)<sub>2</sub>OH-benceno, por ejemplo, el ácido p-toluenosulfónico (número CAS 6192-52-5).

El agente de reticulación (B) más preferente es seleccionado entre los ácidos de Lewis.

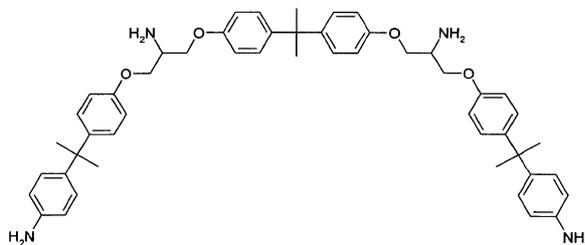
60 En cuanto al agente de reticulación (B1), preferentemente es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, tal como se han definido anteriormente;

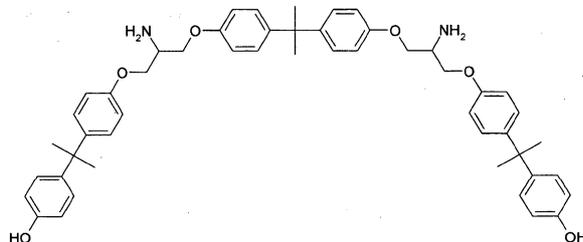
(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido anteriormente;

65

(iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino, que son seleccionadas preferentemente entre monoaminas, diaminas o triaminas alifáticas saturadas con hasta 50 átomos de carbono, preferentemente con entre 1 y 20 átomos de carbono; monoaminas, diaminas o triaminas alifáticas insaturadas con hasta 50 átomos de carbono, preferentemente con entre 1 y 20 átomos de carbono; hidrocarburos aromáticos con hasta 50 átomos de carbono, preferentemente con entre 1 y 20 átomos de carbono; que presentan preferentemente, como mínimo, dos sustituyentes amino; pudiendo contener el resto alifático o aromático, opcionalmente, uno o más heteroátomos, y pudiendo contener la amina alifática o aromática, opcionalmente, otros sustituyentes; más preferentemente, entre una metilamina alifática, tal como propilamina, estearilamina, preferentemente 1,6-hexadiamina, 1,7-diaminoheptano, trioctamina, anilina, 2-etilanilina, dietilentriamina, trietilentetramina y dietilaminopropilamina; una poliamina de anillo cicloalifático, tal como mentendiamina, isoforona diamina, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano y N-aminoetil-piperazina; una poliamina alifática que comprende un anillo aromático, tal como meta-xilendiamina, una polietilenimina que contiene nitrógenos amínicos secundarios y terciarios; una poliamina aromática, tal como meta-fenilendiamina, metilendiamina y diaminodifenilsulfona; y una poliamina modificada de poliaminas alifáticas, una poliamina alifática que comprende un anillo o anillos aromáticos y/o poliaminas aromáticas que se pueden obtener por métodos de modificación bien conocidos, tales como una reacción de adición con un compuesto epoxi, una reacción de adición de Michael con un éster acrílico de acrilonitrilo y una reacción de Mannich con un compuesto de metilol, por ejemplo de la familia del imidazol, tales como 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol y 1-cianoetil-2-metilimidazol, y una sal de ácido tri-2-etilhexilo de una amina terciaria, tal como tris-dimetilaminofenol y tris-dimetilaminometilfenol; las aminas más preferentes comprenden, como mínimo, dos grupos amino, y son ejemplos no limitativos de las mismas el 1,7-diaminoheptano,



, o



, siendo el 1,7-diaminoheptano la amina más preferente;

(iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH, que son seleccionados preferentemente entre dialcoholes a hexaalcoholes alifáticos o entre dialcoholes a hexaalcoholes aromáticos, preferentemente entre dialcoholes, trialcoholes o tetraalcoholes alifáticos o dialcoholes, trialcoholes o tetraalcoholes aromáticos; más preferentemente, dichos alcoholes comprenden de 2 a 100 átomos de carbono, preferentemente de 15 a 90 átomos de carbono, más preferentemente de 15 a 90 átomos de carbono, de la forma más preferente de 30 a 70 átomos de carbono, y pueden comprender, opcionalmente, otros heteroátomos que, de estar presentes, son seleccionados preferentemente entre N, S, O y/o P, más preferentemente entre S, O o P, aún más preferentemente entre S u O, y de la forma más preferente el heteroátomo o heteroátomos adicionales son O;

(v) anhídridos de ácidos carboxílicos, que son preferentemente anhídridos de ácido carboxílico que comprenden, como mínimo, un grupo anhídrido de ácido carboxílico, y pueden contener otros sustituyentes, tales como sustituyentes de ácido carboxílico, o heteroátomos adicionales, tal como se ha definido anteriormente para los alcoholes (iv); los anhídridos de ácido carboxílico preferentes son seleccionados de entre anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos o anhídridos de ácidos carboxílicos cíclicos, saturados o parcialmente insaturados, o anhídridos de ácidos carboxílicos aromáticos; los anhídridos de ácido carboxílico más preferentes son seleccionados de entre anhídridos de ácidos carboxílicos cíclicos, saturados o parcialmente insaturados, con hasta 50 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono; el anhídrido alifático insaturado de ácido carboxílico que contiene hasta 50 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono; o anhídridos de ácidos carboxílicos aromáticos que contienen hasta 50 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono; o cualquier mezcla de los mismos, seleccionándose los anhídridos de ácidos carboxílicos más preferentes de entre anhídridos de ácido carboxílico derivados de ácido butírico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido

benzoico, aceites vegetales, tal como aceite de palma, aceite de ballena, ácidos grasos extraídos de aceite de origen animal, tal como sebo de vacuno, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, más preferentemente, derivados de compuestos que comprenden dos o más grupos carboxilo, tales como ácido DL-málico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido adípico, ácido tiodipropiónico, ácido citracónico, ácido cítrico, ácido ftálico; y, de la forma más preferente, de ácido DL-málico y ácido sebácico; el anhídrido de ácido carboxílico más preferente es el anhídrido 1,2,4-bencenotricarboxílico, número CAS 552-30-7;

(vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico, y que son seleccionados preferentemente entre compuestos que contienen ácidos carboxílicos; copolímeros de olefina con un compuesto que comprende un grupo o grupos ácido; o un polímero modificado con ácido, tal como polietileno modificado con ácido, polipropileno modificado con ácido y cera modificada con ácido; los ácidos carboxílicos más preferentes son seleccionados entre copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-ácido crotónico, copolímeros de etileno-anhídrido maleico, polietileno modificado con anhídrido de ácido maleico y pirolizado de copolímero de etileno-acrilato de etilo.

Se dan ejemplos no limitativos de agentes de reticulación (iii)-(vi), por ejemplo, en el documento JP06-116362.

La cantidad de agente de reticulación (i) o (ii) como (B1) es preferentemente tal como se ha definido para (B). Adicionalmente, la cantidad de agentes de reticulación (iii) a (vi) como (B1) es preferentemente del 20% en peso o menor, más preferentemente está comprendida entre el 0,5% en peso y el 15% en peso, más preferentemente está comprendida entre el 1,0% en peso y el 10% en peso, con respecto a la cantidad de polímero de olefina (A) y agente de reticulación (B1).

En cuanto al polímero de olefina (A) que contiene grupos epoxi, la expresión se refiere a un polímero de olefina en el que se incorpora una unidad que contiene un grupo epoxi. En el presente documento, dicha unidad se denomina "unidad monomérica que contiene un grupo epoxi", y se refiere a un compuesto insaturado que comprende un grupo epoxi, preferentemente un compuesto que contiene un grupo vinilo, que presenta un grupo epoxi. Dichos compuestos se pueden utilizar como comonomeros para la copolimerización de unidades monoméricas que contienen epoxi con el polímero de olefina (A), o se pueden injertar en el polímero de olefina (A), tal como es bien conocido en el campo de los polímeros. El injerto y la copolimerización de las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi se pueden llevar a cabo según los métodos descritos en la bibliografía, o análogamente a los mismos. Los polímeros de olefina (A) que contienen grupos epoxi, así como las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, son bien conocidos (por ejemplo, se mencionan en los documentos JP 06-116362, de Nippon Petrochem Co. LTD, y WO2010040964, de Arkema France), y están disponibles en el mercado. Como ejemplos preferentes de unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, por ejemplo ésteres alifáticos y éteres de glicidilo, tales como un alil glicidil éter, se pueden mencionar un vinil glicidil éter, un maleato o itaconato de glicidilo, un (met)acrilato de glicidilo y ésteres alicíclicos y éteres de glicidilo, tales como un 2-ciclohexen-1-glicidiléter, un carboxilato de ciclohexen-4,5-diglicidilo, un carboxilato de ciclohexen-4-glicidilo, un carboxilato de 5-norborneno-2-metil-2-glicidilo, y un dicarboxilato de endo-cis-biciclo(2,2,1)-5-hepten-2,3-diglicidilo.

En la presente invención, la unidad monomérica que contiene un grupo epoxi se incorpora preferentemente como comonomero, es decir, por copolimerización de un monómero de olefina con el comonomero que contiene un grupo vinilo que presenta un grupo epoxi (=unidad monomérica que contiene un grupo epoxi).

De la forma más preferente, las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi son unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.

Preferentemente, la cantidad de unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi es, como mínimo, del 0,1% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 0,3% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 0,5% en peso, con respecto a la cantidad de polímero de olefina (A).

La cantidad de unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi es, preferentemente, del 10% en peso o menor, más preferentemente del 7,0% en peso, más preferentemente del 5,0% en peso o menor, y de la forma más preferente del 3, 0% en peso o menor, con respecto a la cantidad de polímero de olefina (A).

El polímero de olefina (A) adecuado puede ser un homopolímero o un copolímero de una olefina, en el que las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi se injertan, tal como se ha definido anteriormente, o un copolímero de una olefina y, como mínimo, las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, tal como se han definido anteriormente. El polímero de olefina (A) preferente es un copolímero de una olefina con, como mínimo, las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, tal como se han definido anteriormente, más preferentemente un copolímero de una olefina con, como mínimo, unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.

El polímero de olefina (A) puede comprender otro u otros comonomeros diferentes de unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, y, si están presentes, son preferentemente un comonomero o comonomeros polares diferentes de las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi. Si el polímero de olefina (A) comprende un

- comonomero o comonomeros polares, entonces las unidades monoméricas que contienen un grupo polar están presentes, preferentemente, en una cantidad, como mínimo, del 5,0% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 8% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 12% en peso, y de la forma más preferente, como mínimo, del 15% en peso, con respecto a la cantidad de polímero de olefina (A). Si el polímero de olefina (A) comprende comonomeros polares, entonces, preferentemente, las unidades monoméricas que contienen un grupo polar están presentes en una cantidad no mayor del 50% en peso, más preferentemente no mayor del 45% en peso, aún más preferentemente no mayor del 40% en peso, y de la forma más preferente no mayor del 35% en peso, con respecto a la cantidad de polímero de olefina (A).
- 5
- 10 Preferentemente, las unidades monoméricas que contienen un grupo polar son seleccionadas entre unidades comonoméricas de acrilato o acetato, preferentemente entre unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo o acetato de vinilo, preferentemente unidades de (met)acrilato de alquilo.
- 15 En la presente invención, el término "unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo" comprende unidades comonoméricas de acrilato de alquilo y/o unidades comonoméricas de metacrilato de alquilo.
- El resto alquilo presente en las unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo es seleccionado preferentemente entre hidrocarbilos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, pudiendo ser el hidrocarbilo C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> ramificado o lineal.
- 20 El polímero de olefina (A) preferente es un polietileno que comprende unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, más preferentemente, un copolímero de etileno con, como mínimo, las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, tal como se han definido anteriormente, más preferentemente con, como mínimo, unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.
- 25 El copolímero de etileno con, como mínimo, unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi como polímero de olefina (A) preferente, se designa también en el presente documento, de forma abreviada, copolímero de etileno/epoxi.
- 30 El copolímero de etileno/epoxi puede comprender además otras unidades comonoméricas.
- 35 Resulta preferente que el polímero de olefina (A) sea un copolímero de etileno con, como mínimo, comonomeros que contienen grupos epoxi y, opcionalmente, con otro u otros comonomeros diferentes de las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, siendo dicho otro comonomero, preferentemente, un comonomero polar diferente de las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, más preferentemente unidades comonoméricas que contienen un grupo acrilato o acetato. Más preferentemente, el polímero de olefina (A) es seleccionado entre un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo, o un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo y un comonomero polar, que es seleccionado entre unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo o de acetato de vinilo, aún más preferentemente, entre unidades comonoméricas de acrilato de alquilo o de acetato de vinilo, aún más preferentemente entre unidades comonoméricas de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo o acetato de vinilo, y de la forma más preferente entre unidades comonoméricas de acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo. Más preferentemente, el polímero de olefina (A) es seleccionado entre un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo, o un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo y unidades comonoméricas de acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente unidades comonoméricas de acrilato de metilo. Además, el copolímero de etileno/epoxi más preferente para la composición de poliolefina (semiconductora) es un copolímero de etileno con unidades comonoméricas polares, tal como se ha definido anteriormente, preferentemente un copolímero de etileno-acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-metacrilato de glicidilo, preferentemente un copolímero de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo, y metacrilato de glicidilo.
- 40
- 45
- 50 Además, el copolímero de etileno/epoxi más preferente para la composición de poliolefina (b) es seleccionado entre un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo o un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de acrilato de metilo y unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo, más preferentemente entre un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.
- 55 El polímero de etileno, como polímero de olefina (A) preferente, tiene un índice de fluidez en fusión MFR<sub>2</sub>, determinado según la norma ISO 1133 bajo una carga de 2,16 kg y una temperatura de 190°C, de como mínimo 0,1 g/10 min, más preferentemente de como mínimo 0,5 g/10 min. Más preferentemente, dicho polímero de etileno tiene un índice de fluidez en fusión MFR<sub>2</sub>, determinado según la norma ISO 1133 bajo una carga de 2,16 kg y una temperatura de 190°C, de 75 g/10 min o menor, más preferentemente de 60 g/10 min o menor, aún más preferentemente de 55 g/10 min o menor.
- 60 El polímero de etileno, como polímero de olefina (A) preferente, tiene una densidad mayor de 860 kg/m<sup>3</sup>. Preferentemente, dicho polímero de etileno tiene una densidad no mayor de 960 kg/m<sup>3</sup>, y preferentemente no mayor de 955 kg/m<sup>3</sup>.
- 65 El polímero de etileno preferente, como polímero de olefina (A), es preferentemente un polímero de etileno de baja densidad (LDPE) producido en un procedimiento a presión elevada (HP) en un reactor tubular o de autoclave, o en

cualquier combinación de los mismos, tanto si las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi se injertan en un homopolímero o copolímero de etileno tras la producción del polímero de etileno como polímero de olefina (A), como si las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi se copolimerizan con etileno y, opcionalmente, con otro u otros comonómeros. Por consiguiente, si las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi se introducen por injerto, el polímero también se puede producir por este procedimiento antes de dicho injerto.

Por consiguiente, el polímero de olefina (A), según la presente invención, es preferentemente un polímero LDPE que se produce, preferentemente, a presión elevada mediante polimerización iniciada por radicales libres. Dicha polimerización a presión elevada (HP) está ampliamente descrita en la bibliografía, y el ajuste de las condiciones de procesamiento con el fin de adaptar adicionalmente las demás propiedades de la poliolefina en función de la aplicación final que se pretenda está dentro de las competencias del experto en la materia.

En un reactor tubular, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura que habitualmente puede llegar hasta 400°C, preferentemente comprendida entre 80°C y 350°C, y a una presión mayor o igual que 70 MPa, preferentemente comprendida entre 100 MPa y 400 MPa, más preferentemente comprendida entre 100 MPa y 350 MPa. La presión se puede medir, como mínimo, tras la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura se puede medir en varios puntos durante todas las etapas. Se pueden encontrar más detalles sobre la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización por radicales a presión elevada, entre otros, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6 (1986), p. 383-410, y en la Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mahling, p. 7181-7184.

El procedimiento en autoclave se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un reactor de autoclave con agitación. Habitualmente, el reactor de autoclave con agitación se divide en zonas separadas. El patrón de flujo principal va de la zona o zonas superiores a la zona o zonas inferiores, pero se permite la retromezcla y, a veces, ésta resulta deseable. El agitador está diseñado, preferentemente, para producir patrones de mezcla y de flujo eficientes a la velocidad de rotación apropiada que seleccione el experto en la materia. Habitualmente, la mezcla comprimida se enfría y se suministra a una o más de las zonas del reactor. También se pueden inyectar iniciadores de radicales en una o más zonas a lo largo del reactor. Como iniciador de radicales, se puede utilizar cualquier compuesto o mezcla de compuestos que se descomponga en radicales a temperatura elevada. Los iniciadores de radicales que se pueden utilizar están disponibles en el mercado. Habitualmente, la presión de polimerización está comprendida entre 20 MPa y 300 MPa, por ejemplo entre 20 MPa y 250 MPa. La reacción de polimerización es exotérmica y, tras el arranque (a una temperatura elevada, por ejemplo de entre 80°C y 150°C, para generar los primeros radicales), el calor exotérmico que se genera mantiene la reacción. La temperatura de cada zona se controla mediante la mezcla de alimentación enfriada que se va introduciendo. Las temperaturas adecuadas están comprendidas entre 80°C y 300°C. Este procedimiento es bien conocido por los expertos en la materia y se describe, por ejemplo, en el documento WO2010040964, de Arkema France, página 11, líneas 23-32, y página 12, líneas 1-8, o se puede llevar a cabo de forma análoga, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos FR2498609, FR2569411 y FR2569412. Dicha polimerización en autoclave resulta preferente cuando el etileno se copolimeriza con el monómero que contiene un grupo epoxi, tal como se ha descrito anteriormente, preferentemente con un comonómero de metacrilato de glicidilo, y opcionalmente, y preferentemente, con otro u otros comonómeros, preferentemente con un comonómero polar, tal como se ha definido anteriormente, más preferentemente un comonómero de acrilato de metilo.

Por otra parte, cuando la composición de poliolefina no contiene ninguna sustancia de carga conductora, la cantidad de polímero de olefina (A) es, como mínimo, del 5% en peso, preferentemente, como mínimo, del 20% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 30% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 50% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 60% en peso, y de hasta el 99% en peso, con respecto a la cantidad total de composición de poliolefina.

Además, cuando la composición de poliolefina comprende una sustancia de carga conductora, el polímero de olefina (A) puede estar presente en dicha composición de poliolefina semiconductor o en dicha composición de poliolefina semiconductor (b), independientemente en cada una, en una cantidad, como mínimo, del 5% en peso, preferentemente, como mínimo, del 10% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 20% en peso, con respecto a la cantidad total de composición de poliolefina. Habitualmente, el polímero de olefina (A) está presente en la composición de poliolefina semiconductor en una cantidad del 90% en peso o menor, preferentemente del 85% en peso o menor, más preferentemente del 80% en peso o menor, aún más preferentemente entre 10% y 75% en peso, aún más preferentemente entre 20% y 70% en peso, aún más preferentemente entre 30% y 65% en peso, con respecto a la cantidad total de composición de poliolefina.

Tal como se ha mencionado anteriormente, una capa semiconductor del cable, según la presente invención, si está presente, puede comprender una composición de poliolefina semiconductor, según la presente invención, que comprende, adicionalmente, una sustancia de carga conductora (composición de poliolefina semiconductor). En este caso, la sustancia de carga conductora es, preferentemente, negro de humo.

La cantidad de sustancia de carga conductora es, como mínimo, tal que se obtiene una composición de poliolefina semiconductor. La cantidad de sustancia de carga conductora puede variar en función del tipo de negro de humo que se utiliza, de la conductividad de la composición y de la aplicación final.

- 5 Preferentemente, la resistividad volumétrica de la composición, determinada según la norma ISO 3915 (1981) a temperatura ambiente, es no mayor de 100.000 ohm-cm, preferentemente no mayor de 1.000 ohm-cm.

10 Preferentemente, la sustancia de carga conductora, preferentemente negro de humo, está presente en una cantidad, como mínimo, del 10% en peso, preferentemente, como mínimo, del 15% en peso, aún más preferentemente, como mínimo, del 20% en peso, y de la forma más preferente, como mínimo, del 30% en peso, con respecto a la cantidad total de composición de poliolefina semiconductor.

15 La sustancia de carga conductora, preferentemente negro de humo, está presente preferentemente en una cantidad del 50% en peso o menor, más preferentemente del 45% en peso o menor, y de la forma más preferente del 40% en peso o menor, con respecto a la cantidad total de composición de poliolefina semiconductor.

20 Se puede utilizar cualquier negro de humo eléctricamente conductor como sustancia de carga conductora preferente. Preferentemente, el negro de humo puede tener una superficie específica por adsorción de nitrógeno (BET) comprendida entre 5 m<sup>2</sup>/g y 400 m<sup>2</sup>/g, determinada según la norma ASTM D3037-93.

25 Más preferentemente, el negro de humo tiene una o más de las siguientes propiedades: i) un tamaño de partículas primarias de, como mínimo, 5 nm, que se define como el diámetro de partículas promedio en número según la norma ASTM D3849-95a, procedimiento D, ii) un índice de yodo de, como mínimo, 10 mg/g, preferentemente de entre 10 mg/g y 200 mg/g, más preferentemente de entre 10 mg/g y 100 mg/g, determinado según la norma ASTM D-1510-07; y/o iii) un índice de absorción de DBP (ftalato de dibutilo) comprendido entre 60 cm<sup>3</sup>/100 g y 300 cm<sup>3</sup>/100 g, preferentemente entre 80 cm<sup>3</sup>/100 g y 270 cm<sup>3</sup>/100 g, preferentemente entre 90 cm<sup>3</sup>/100 g y 250 cm<sup>3</sup>/100 g, medido según la norma ASTM D 2414-06a. Preferentemente, el negro de humo tiene la superficie específica por adsorción de nitrógeno (BET) y las características (i), (ii) y (iii) tal como se han definido anteriormente.

30 Los negros de humo preferentes son los negros de humo de horno y los negros de acetileno; el negro de humo de horno es particularmente preferente, ya que es más económico.

35 La composición de poliolefina, preferentemente la composición de poliolefina semiconductor preferente, según la presente invención, puede comprender, opcionalmente, un polímero (C), que es un homopolímero o copolímero de alfa-olefina que comprende

- unidades monoméricas de alfa-olefina (Q), que son seleccionadas entre alfa-olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>; y

40 - opcionalmente, unidades monoméricas (R) que son seleccionadas entre una o más alfa-olefinas diferentes de (Q).

Si el polímero (C) es un homopolímero, consiste en unidades monoméricas de alfa-olefina (Q), siendo preferentes el polietileno, el polipropileno o el polibutileno.

45 Preferentemente, el polímero (C) es un copolímero. En esta realización, preferentemente, uno o más monómeros (R) están presentes como comonómeros en el polímero (C). Por consiguiente, el polímero (C) también puede contener tres o más unidades monoméricas de alfa-olefina diferentes. Habitualmente, el polímero (C) no contiene más de cinco unidades monoméricas diferentes. Por ejemplo, el polímero (C) puede ser un terpolímero de tres alfa-olefinas, tales como un terpolímero de etileno-propileno-alfa-olefina (por ejemplo, buteno) o de propileno-etileno-alfa-olefina (por ejemplo, buteno), que pueden tener propiedades elastoméricas.

50 Las unidades monoméricas de alfa-olefina (Q) pueden estar contenidas en el polímero (C), preferentemente, en una cantidad del 50% en peso o mayor, más preferentemente en una cantidad comprendida entre el 70% y el 99% en peso, con respecto a la cantidad del polímero (C).

55 Preferentemente, la cantidad total de monómeros (R) con respecto a la cantidad de polímero (C) es del 50% en peso o menor, y aún más preferentemente es del 30% en peso. Además, preferentemente, la cantidad total de monómeros (R) con respecto a la cantidad de polímero (C) es del 1% en peso o mayor.

60 Para mayor claridad, debe puntualizarse que, si las unidades monoméricas (R) son de etileno, las unidades monoméricas (Q) no pueden ser de etileno debido a la anterior definición, que exige que (Q) y (R) sean diferentes.

65 Preferentemente, las unidades monoméricas de alfa-olefina (Q) son seleccionadas entre alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, más preferentemente entre alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, aún más preferentemente entre alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y de la forma más preferente son monómeros de propileno.

Las unidades monoméricas de alfa-olefina (R) son seleccionadas preferentemente entre una o más de entre unidades monoméricas de alfa-olefina C<sub>2</sub> y C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, más preferentemente entre una o más de entre unidades monoméricas de alfa-olefina C<sub>2</sub> y C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, aún más preferentemente entre una o más de entre unidades monoméricas de alfa-olefina C<sub>2</sub> y/o C<sub>4</sub>, y de la forma más preferente las unidades monoméricas de alfa-olefina (R) son, como mínimo, unidades monoméricas de 1-buteno.

En un polímero preferente (C), las unidades monoméricas (Q) son unidades monoméricas de propileno.

Si el polímero (C) comprende dos tipos de monómero (R), dichos dos comonómeros son, preferentemente, etileno y 1-buteno. Por consiguiente, el polímero (C) es, preferentemente, un copolímero aleatorio de propileno o un copolímero de propileno heterofásico. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una fase de matriz de propileno, que es un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno, y una fase de caucho, tal como un caucho de propileno-alfa-olefina, por ejemplo, un caucho de propileno-buteno, estando dispersada la fase de caucho en la matriz de propileno, tal como es bien conocido en la técnica.

Preferentemente, el polímero (C) comprende no más de dos tipos de monómero (R), más preferentemente, un comonómero (R), que es preferentemente 1-buteno. Un polímero (C) más preferente es un copolímero aleatorio de 1-buteno.

El punto de fusión del polímero (C) es preferentemente de 165°C o menor, más preferentemente de 150°C o menor, más preferentemente de 140°C o menor, aún más preferentemente de 85°C o menor. Preferentemente, el punto de fusión del polímero (C) no debe ser menor de 50°C.

Preferentemente, la composición de poliolefina, que es preferentemente una composición de poliolefina semiconductora, comprende el polímero (C) en una cantidad del 1% en peso o mayor, más preferentemente del 3% en peso o mayor, con respecto a la cantidad total de composición de poliolefina.

Además, la composición de poliolefina, que es preferentemente una composición de poliolefina semiconductora, comprende, preferentemente, el polímero (C) en una cantidad del 45% en peso o menor, más preferentemente del 35% en peso o menor, y de la forma más preferente del 25% en peso o menor, y aún más preferentemente del 15% en peso o menor, en algunas realizaciones incluso del 10% en peso o menor.

El índice de fluidez MFR<sub>2</sub> del polímero (C), medido a 230°C según la norma ISO 1133, está comprendido preferentemente entre 0,5 g/10 min y 50 g/10 min, más preferentemente entre 3 g/10 min y 35 g/10 min.

El homopolímero o copolímero de alfa-olefina (C) puede tener preferentemente una densidad de 915 kg/cm<sup>3</sup> o menor, más preferentemente de 900 kg/cm<sup>3</sup> o menor.

Un catalizador adecuado para la polimerización del homopolímero o copolímero de alfa-olefina (C) es preferentemente un catalizador de Ziegler-Natta bien conocido o un catalizador de sitio único, preferentemente un catalizador de sitio único estereoespecífico para la polimerización de olefinas. La polimerización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 40°C y 130°C y a una presión comprendida entre 5 bar y 100 bar. Son catalizadores de sitio único adecuados los catalizadores de sitio único de metaloceno, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1741725 A1 y EP 0943631 A1. Para producir el polímero (C), se puede utilizar cualquier procedimiento de polimerización convencional, tal como un procedimiento en solución, un procedimiento en suspensión, un procedimiento en fase gaseosa o cualquiera de sus combinaciones, todos ellos bien documentados en la bibliografía.

Preferentemente, el polímero (C) contribuye adicionalmente a la capacidad de desprendimiento (facilidad de separación), lo que resulta beneficioso, por ejemplo, para las aplicaciones semiconductoras exteriores desprendibles en hilos y cables. El polímero (C) también puede proporcionar propiedades elastoméricas a la composición de poliolefina final, lo que resulta beneficioso, por ejemplo, en aplicaciones de hilo y cable.

La composición de poliolefina, preferentemente la composición de poliolefina semiconductora preferente, según la presente invención, puede comprender, opcionalmente, un componente elastomérico (D). Preferentemente, el componente elastomérico (D) comprende o consiste en un caucho de nitrilo, preferentemente un caucho de nitrilo-dieno, típicamente, aunque no necesariamente, caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR). Como dieno, también se puede utilizar isopreno. Como el polímero (C), también el elastómero (D) contribuye adicionalmente, preferentemente, a la deseable capacidad de desprendimiento.

La composición, según la presente invención, puede comprender además polímero (C), o polímero (D), o mezclas de los mismos.

El componente elastomérico (D) puede estar contenido en la composición de poliolefina, preferentemente en la composición de poliolefina semiconductora preferente, en una cantidad no mayor del 30% en peso, más preferentemente no mayor del 20% en peso, aún más preferentemente no mayor del 10% en peso, con respecto a la

cantidad total de composición de poliolefina. Si el componente (D) está presente, habitualmente lo está en una cantidad, como mínimo, de 0,5% en peso, con respecto a la cantidad total de composición de poliolefina.

5 Si el componente elastomérico (D) está contenido en la composición de poliolefina, preferentemente la composición de poliolefina semiconductora preferente, resulta preferente incorporar también un compatibilizador, un lubricante, como una cera, estearato o silicona, etc., y/o un agente de separación (agente antiaglomerante) a fin de mejorar las propiedades de homogeneidad y de flujo libre de la composición de poliolefina, preferentemente la composición de poliolefina semiconductora preferente.

10 Naturalmente, además del agente de reticulación (B), la composición de poliolefina puede comprender otros agentes de reticulación para la reticulación con epoxi del polímero de olefina (A), tal como la otra opción del agente de reticulación (B1), es decir,

15 (iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino,

(iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH,

(v) anhídridos de ácidos carboxílicos,

20 (vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico,

o cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha descrito anteriormente para el agente de reticulación (B1).

25 Dichos agentes de reticulación distintos del agente de reticulación (B) se describen, por ejemplo, en el documento JP06-116362, mencionado anteriormente. Sin embargo, preferentemente, dichos agentes de reticulación adicionales no están presentes.

30 La composición de poliolefina que comprende, opcionalmente, una sustancia de carga conductora, o la composición de poliolefina (b), también pueden comprender, y preferentemente comprenden, uno o varios aditivos adicionales. Como posibles aditivos adicionales, se pueden mencionar antioxidantes, retardantes de carbonización, agentes de modulación de la reticulación (por ejemplo, que la potencian o la inhiben), estabilizantes, adyuvantes de procesamiento, lubricantes, compatibilizantes, agentes de separación, agentes antiaglutinantes, retardantes de llama, captadores de ácidos, sustancias de carga inorgánicas, estabilizadores de voltaje, aditivos para mejorar la resistencia a la arborescencia higroscópica, o mezclas de los mismos.

35 Más preferentemente, el polímero de olefina (A), el polímero opcional (C), si está presente, o el elastómero opcional (D), si está presente, son el único o únicos componentes de polímero presentes en la composición de poliolefina. Sin embargo, debe entenderse que la composición de poliolefina puede comprender otros componentes distintos de la poliolefina (A), el polímero (C) opcional y el elastómero (D) opcional, tal como la sustancia de carga conductora o uno o varios aditivos opcionales, que se pueden añadir, opcionalmente, en una mezcla con un polímero portador, es decir, en el llamado lote maestro.

40 Preferentemente, el cable se ha sometido a condiciones en las que ha tenido lugar la reticulación, como mínimo, de los grupos epoxi por parte del agente de reticulación (B) y el agente de reticulación opcional (B1).

45 Preferentemente, la reticulación de, como mínimo, los grupos epoxi por parte del agente de reticulación (B) y el agente de reticulación opcional (B1) se lleva a cabo a una temperatura, como mínimo, de 150°C, más preferentemente, como mínimo, de 200°C. Habitualmente, la temperatura no es mayor de 360°C.

50 Preferentemente, la reticulación de los grupos epoxi por parte del agente de reticulación (B) y el agente de reticulación opcional (B1) se lleva a cabo a una presión, como mínimo, de 10 bar, más preferentemente, como mínimo, de 20 bar. Habitualmente, la presión es no mayor de 100 bar.

55 Por otra parte, la capa semiconductora exterior puede ser desprendible (separable) o fija (no desprendible), términos cuyo significado es bien conocido.

60 En la presente invención, "desprendible" indica que la capa semiconductora tiene una fuerza de desprendimiento de 8 kN/m o menor, medida según el punto "Fuerza de desprendimiento a 90°" del posterior apartado "Métodos de determinación".

65 Resulta preferente que, como mínimo, la capa semiconductora exterior del cable comprenda la composición de poliolefina, según la presente invención, tal como se ha definido anteriormente, y una sustancia de carga conductora.

Tras la reticulación, la composición de poliolefina reticulada, según la presente invención, proporciona propiedades de desprendimiento muy ventajosas a la capa semiconductora exterior.

Por consiguiente, la capa semiconductor exterior preferente del cable que comprende la composición de poliolefina y una sustancia de carga conductora es preferentemente desprendible y, opcionalmente, puede comprender además un polímero (C) o un elastómero (D), o cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente.

5 Además, en las realizaciones preferentes mencionadas anteriormente, si la capa de aislamiento del cable comprende la composición de poliolefina (b), el agente de reticulación (B1) es preferentemente diferente de un ácido de Lewis, o un ácido de Brønsted diferente de ácidos carboxílicos, y más preferentemente es seleccionado entre (iii) una amina que comprende como mínimo uno, preferentemente dos, grupos amino, o (v) un anhídrido de ácido carboxílico, o aún más preferentemente entre (v) anhídridos de ácido carboxílico.

15 Por otra parte, la capa semiconductor interior del cable puede ser no reticulable, es decir, que no se reticula con ningún agente de reticulación añadido, o puede ser reticulable. Si la composición de polímero de la capa semiconductor interior es reticulable, se puede reticular por cualquier medio, tales como una reticulación bien conocida a través de una reacción de radicales libres conocida, por ejemplo utilizando peróxido; a través de una hidrólisis bien conocida y la posterior reacción de condensación en presencia de un catalizador de condensación de silano y H<sub>2</sub>O para la reticulación de los grupos de silano hidrolizables presentes en la composición de polímero; o a través de grupos epoxi presentes en la composición de polímero.

20 En la realización preferente descrita anteriormente del cable, según la presente invención, en el que la capa de aislamiento también se ha reticulado con epoxi, la capa semiconductor interior del cable es preferentemente no reticulada y no contiene ningún agente de reticulación añadido con el fin de reticular la capa semiconductor interior, o también es reticulable con epoxi y comprende una composición de poliolefina (b), tal como se ha definido anteriormente.

25 La presente invención también da a conocer un procedimiento para la producción de un cable, que comprende un conductor rodeado, como mínimo, por una capa, en el que dicha, como mínimo, una capa se forma a partir de una composición de poliolefina, que comprende

30 - un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y  
 - como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

35 (i) ácidos de Lewis, tal como se definen en las reivindicaciones 1 a 14,

(ii) ácidos de Brønsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se definen en las reivindicaciones 1 a 14; o

40 (iii) cualquier mezcla de los mismos, y

- opcionalmente, una sustancia de carga conductora, preferentemente negro de humo, tal como se ha definido anteriormente o como se define en las reivindicaciones; y

45 opcionalmente, la reticulación del cable obtenido;

50 En un procedimiento de producción de cable preferente, se produce un cable de potencia que comprende un conductor rodeado, como mínimo, por una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductor exterior, en este orden, en el que la, como mínimo, una de entre la capa interior semiconductor y la capa semiconductor exterior, preferentemente, como mínimo, la capa semiconductor exterior, está formada por la composición de poliolefina, que comprende

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

55 - como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, tal como se definen en las reivindicaciones 1 a 14,

(ii) ácidos de Brønsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se definen en las reivindicaciones 1 a 14; o

60 (iii) cualquier mezcla de los mismos, y

- una sustancia de carga conductora, tal como se ha definido anteriormente o como se define en las reivindicaciones, preferentemente negro de humo, tal como se ha definido anteriormente o como se define en las reivindicaciones;

65

y, opcionalmente, en el que una o más de la otra u otras capas, preferentemente, como mínimo, la capa de aislamiento, están formadas a partir de una composición de poliolefina (b), que comprende

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B1), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi, preferentemente, como mínimo, un agente de reticulación (B1) que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos,

(iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino,

(iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH,

(v) anhídridos de ácidos carboxílicos,

(vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico,

o cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente o como se define en las reivindicaciones; y opcionalmente, la reticulación del cable obtenido.

En un procedimiento más preferente de producción de cable, se produce un cable de potencia que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductor exterior, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

(a1)

- obtener y mezclar, preferentemente por mezclado en fusión en una extrusora, una primera composición semiconductor que comprende un polímero, una sustancia de carga conductora y, opcionalmente, otro u otros componentes para la capa semiconductor interior,

- obtener y mezclar, preferentemente por mezclado en fusión en una extrusora, una composición de polímero para la capa de aislamiento,

- obtener y mezclar, preferentemente por mezclado en fusión en una extrusora, una segunda composición semiconductor que comprende un polímero, una sustancia de carga conductora y, opcionalmente, otro u otros componentes para la capa semiconductor exterior;

(b1)

- aplicar sobre un conductor, preferentemente por coextrusión,

- una mezcla en fusión de la primera composición semiconductor, obtenida en la etapa (a1), a fin de formar la capa semiconductor interior,

- una mezcla en fusión de composición de polímero obtenida en la etapa (a1), a fin de formar la capa de aislamiento, y

- una mezcla en fusión de la segunda composición semiconductor, obtenida en la etapa (a1), a fin de formar la capa semiconductor exterior;

en el que, como mínimo, la segunda composición semiconductor de la capa semiconductor exterior que se obtiene comprende una composición de poliolefina, o preferentemente consiste en la misma, comprendiendo dicha composición

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

- como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, tal como se han definido anteriormente,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido anteriormente; o

(iii) cualquier mezcla de los mismos; y

- una sustancia de carga conductora, preferentemente negro de humo, tal como se define anteriormente o más adelante; y

en el que, opcional y preferentemente, la capa de aislamiento que se obtiene y, opcionalmente, la capa semiconductora interior que se obtiene, comprenden una composición de poliolefina (b), o preferentemente consisten en la misma, que comprende

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B1), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi, preferentemente, como mínimo, un agente de reticulación (B1) que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos,

(iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino,

(iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH,

(v) anhídridos de ácidos carboxílicos,

(vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico,

o cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente o como se define en las reivindicaciones; y

(c1) opcional, y preferentemente, la reticulación, como mínimo, de la capa semiconductora exterior que se obtiene en presencia del agente de reticulación (B), opcional, y preferentemente, la reticulación de la capa de aislamiento que se obtiene en presencia del agente de reticulación (B1), y opcionalmente la reticulación de la capa semiconductora interior que se obtiene, que comprende opcionalmente la composición de poliolefina (b), tal como se ha definido anteriormente.

Mezclar en fusión se refiere a mezclar por encima del punto de fusión, como mínimo, del componente o componentes de polímero principales de la mezcla obtenida, y habitualmente se lleva a cabo a una temperatura, como mínimo, 15°C por encima del punto de fusión o punto de reblandecimiento del componente o componentes de polímero.

En el presente documento, el término “(co)extrusión” significa que, en caso de dos o más capas, las mismas se pueden extruir en etapas independientes, o como mínimo dos o la totalidad de dichas capas se pueden coextruir en una misma etapa de extrusión, como es bien conocido en la técnica. En el presente documento, el término “(co)extrusión” significa también que la totalidad o parte de la capa o capas se forman simultáneamente mediante uno o más cabezales de extrusión.

Naturalmente, “aplicado sobre un conductor” significa que el material de la capa se aplica (se (co)extruye) directamente sobre un conductor o en una capa o capas (poliméricas) alrededor del conductor, dependiendo de qué capa se produce.

La composición de poliolefina, que opcionalmente, y preferentemente, comprende una sustancia de carga conductora (es decir, la composición de poliolefina semiconductora preferente), o la composición de poliolefina (b), se pueden preparar en forma de gránulos prefabricados, que luego se utilizan en el procedimiento de producción de cables y se proporcionan a la etapa de mezclado (a1) del procedimiento preferente. Los gránulos prefabricados de cualquiera de dichas composiciones se pueden producir de una manera conocida, por ejemplo 1) mediante la combinación, preferentemente por mezclado en fusión, del polímero de olefina (A), la sustancia de carga conductora opcional y el agente de reticulación (B) o (B1), granulándose a continuación la mezcla fundida obtenida en un dispositivo de granulación conocido o 2) produciéndose en primer lugar gránulos del polímero de olefina (A) y la sustancia de carga conductora opcional, e impregnando a continuación el agente de reticulación (B) o (B1) sobre los gránulos obtenidos. Alternativamente, todos o algunos de los componentes de dichas composiciones, por ejemplo el agente de reticulación (B) o (B1), pueden ser mezclados juntos por el productor de cable durante el procedimiento de producción de cables.

Preferentemente, cualquiera de dichas composiciones se puede proporcionar al procedimiento de producción de cables y a la etapa de mezclado en fusión (a1) en forma de gránulos prefabricados, tal como se ha descrito anteriormente. En consecuencia, preferentemente, el agente de reticulación (B) ya está presente en el cable

5 obtenido, preferentemente en la capa semiconductor que se obtiene tras la producción del cable. Cualquier componente adicional, tal como el polímero opcional (C) o el elastómero (D) y/o los aditivos que pueden añadirse opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en el llamado lote maestro, también pueden estar presentes en los gránulos prefabricados, o añadirse durante el procedimiento de producción del artículo, preferentemente cable, por ejemplo, por parte del productor de cable.

En el procedimiento preferente, el cable, que es preferentemente un cable de potencia, se reticula en la etapa (c1) para producir un cable reticulado, más preferentemente un cable de potencia reticulado.

10 Habitualmente, la reticulación se lleva a cabo a temperatura elevada, tal como, como mínimo, 150°C, más preferentemente, como mínimo, 200°C, y típicamente no mayor de 360°C. Por otra parte, la presión durante la reticulación es preferentemente, como mínimo, de 10 bar, más preferentemente, como mínimo, de 20 bar, y normalmente no mayor de 100 bar.

15 Preferentemente, tras la reticulación, el alargamiento en caliente de la capa es del 175% o menor, más preferentemente del 100% o menor, y de la forma más preferente del 50% o menor, cuando se determina según el punto "Procedimiento de alargamiento en caliente", tal como se describe a continuación bajo el título "Métodos de Determinación".

20 Como es bien sabido, el cable puede comprender opcionalmente otras capas, por ejemplo, capas que rodean la capa semiconductor exterior, tal como pantalla o pantallas, una capa o capas de recubrimiento, otra u otras capas protectoras, o cualquier combinación de las mismas.

25 La presente invención también se refiere a la utilización de una composición de poliolefina que comprende, o preferentemente consiste en

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

30 - como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis,

35 (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos; o

(iii) cualquier mezcla de los mismos,

- opcionalmente, y preferentemente, una sustancia de carga conductora, que es preferentemente negro de humo, tal como se ha definido anteriormente o como se define en las reivindicaciones;

40 para la producción de una capa, preferentemente una capa semiconductor de un cable.

#### Métodos de determinación

45 A menos que se indique lo contrario en la descripción o en las reivindicaciones, se utilizaron los siguientes métodos para medir las propiedades que se han definido anteriormente de forma general, así como se definen en las reivindicaciones y en los ejemplos siguientes. A menos que se indique lo contrario, las muestras se prepararon según las normas establecidas.

50 % en peso se refiere al porcentaje en peso.

#### Índice de fluidez

55 El índice de fluidez se determinó según la norma ISO 1133 para copolímeros de propileno, a 230°C, con una carga de 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>), y para copolímeros de etileno a 190°C, con una carga de 2,16 kg (MFR<sub>2</sub>).

#### Densidad

60 Polietileno de baja densidad (LDPE): La densidad se midió según la norma ISO 1183-2. La preparación de las muestras se llevó a cabo según la norma ISO 1872-2, tabla 3 Q (moldeo por compresión).

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

#### Temperatura de fusión

65 La temperatura de fusión se determinó según la norma ASTM D 3418.

Fuerza de desprendimiento a 90 °

5 Se cortaron muestras de cable de entre 10 cm y 13,5 cm de longitud y 10 mm de anchura en la dirección de la sección transversal a partir de un cable de ensayo que tenía una capa semiconductora interior con un grosor de 0,8 ± 0,05 mm, una capa de aislamiento con un grosor de 5,5 ± 0,1 mm y una capa semiconductora exterior con un grosor de 1 ± 0,1 mm. Los cables de ensayo se prepararon según el método que se describe a continuación, en el punto "(b) Producción de cables de ensayo". El ensayo de fuerza de desprendimiento se puede llevar a cabo para cable de ensayo, en el que dicha muestra se encuentra en forma no reticulada o reticulada. Las muestras se  
10 acondicionaron durante entre 16 horas y 2 semanas a 23°C, y a una humedad relativa del 50%. La separación de la capa semiconductora exterior de la capa de aislamiento se inició manualmente. El cable se fijó al instrumento de ensayo de tracción Alwetron TCT 25 (disponible en el mercado a través de Alwetron). La parte separada manualmente se sujetó sobre un conjunto de rueda fijado a una mordaza móvil de dicho instrumento. El movimiento del equipo de ensayo de tracción provoca que se produzca la separación de dicha capa semiconductora de dicha  
15 capa de aislamiento. El desprendimiento se llevó a cabo con un ángulo de desprendimiento de 90° y a una velocidad de desprendimiento de 500 mm/min. Se registró la fuerza necesaria para desprender dicha capa semiconductora exterior de la de aislamiento, y el ensayo se repitió, como mínimo, seis veces para cada muestra de capa de ensayo. La fuerza media dividida por la anchura (10 mm) de la muestra se consideró dicha fuerza de desprendimiento, y los valores (kN/m a 90 °) representan la fuerza de desprendimiento media de las muestras de ensayo, obtenida a partir  
20 de, como mínimo, seis muestras.

Índice de adsorción de aceite (ftalato de dibutilo)

25 El índice de adsorción de DBP de las muestras de negro de humo se midió según la norma ASTM D2414-06a.

Índice de yodo

El índice de yodo de las muestras de negro de humo se midió según la norma ASTM D1510-07.

30 Superficie específica por adsorción de nitrógeno (BET)

ASTMD3037-93

Determinación del contenido de comonomero:

35 Determinación del contenido de comonomero polar (FTIR)

Contenido de comonomero de comonomeros polares

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

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de un modo conocido sobre la base de la determinación por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Para la medición por FTIR, se preparó una película de 0,5-0,7 mm de grosor.  
45 Tras el análisis por FTIR, se dibujaron líneas de base en el modo de absorbancia para los picos a analizar. El pico de absorbancia para el comonomero se normalizó con el pico de absorbancia de polietileno (por ejemplo, la altura de pico para el acrilato de butilo o el acrilato de etilo a 3.450 cm<sup>-1</sup> se dividió por la altura de pico del polietileno a 2.020 cm<sup>-1</sup>). El procedimiento de calibración por espectroscopia de RMN se llevó a cabo del modo convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers, J. L. Koenig American Chemical Society, Washington DC, 1992. Para la determinación del contenido de acrilato de metilo, se preparó una muestra de película de 0,10 mm de grosor. Tras el análisis, a la absorbancia máxima para el pico del acrilato de metilo a 3.455 cm<sup>-1</sup> se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm<sup>-1</sup> (A<sub>acrilato de metilo</sub> - A<sub>2475</sub>). A continuación, a la absorbancia máxima para el pico de polietileno a 2.660 cm<sup>-1</sup> se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm<sup>-1</sup> (A<sub>2660</sub> - A<sub>2475</sub>). A continuación, se calculó la relación entre (A<sub>acrilato de metilo</sub> - A<sub>2475</sub>) y (A<sub>2660</sub> - A<sub>2475</sub>) del modo convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers, J.L. Koenig, American Chemical Society, Washington DC, 1992, que se  
50 incorpora al presente documento como referencia.  
55

Para la determinación del contenido de metacrilato de glicidilo, se preparó una muestra de película de 0,10 mm de grosor. Tras el análisis, a la absorbancia máxima para el pico del acrilato de metilo a 911 cm<sup>-1</sup> se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm<sup>-1</sup> (A<sub>metacrilato de glicidilo</sub> - A<sub>2475</sub>). A continuación, a la absorbancia máxima para el pico de polietileno a 2.660 cm<sup>-1</sup> se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm<sup>-1</sup> (A<sub>2660</sub> - A<sub>2475</sub>). A continuación, se calculó la relación entre (A<sub>metacrilato de glicidilo</sub> - A<sub>2475</sub>) y (A<sub>2660</sub> - A<sub>2475</sub>) del modo convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers, J.L. Koenig, American Chemical Society, Washington DC, 1992, que se incorpora al presente documento como referencia.  
60  
65

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

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de un modo conocido sobre la base de la determinación por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Para la medición por FTIR, se preparó una película con un grosor comprendido entre 0,05 mm y 0,12 mm. Tras el análisis por FTIR, se dibujaron líneas de base en el modo de absorbancia para los picos a analizar. A la absorbancia máxima para el pico del comonomero (por ejemplo, para el acrilato de metilo a  $1.164\text{ cm}^{-1}$  y el acrilato de butilo a  $1.165\text{ cm}^{-1}$ ) se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a  $1.850\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{\text{comonomero polar}} - A_{1850}$ ). A continuación, a la absorbancia máxima para el pico de polietileno a  $2.660\text{ cm}^{-1}$  se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a  $1.850\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{2660} - A_{1850}$ ). A continuación se calculó la relación entre ( $A_{\text{comonomero}} - A_{1850}$ ) y ( $A_{2660} - A_{1850}$ ). El procedimiento de calibración por espectroscopia de RMN se llevó a cabo del modo convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers, J.L. Koenig, American Chemical Society, Washington DC, 1992.

## 15 Cuantificación del contenido de comonomero por espectroscopia de RMN (polímero (C))

El contenido de comonomero del polímero (C) se determinó por resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa tras una asignación básica (por ejemplo, "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. J. Brandolini y D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, que se incorpora al presente documento como referencia). Se ajustaron los parámetros experimentales para garantizar la medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica (por ejemplo, "200 and More NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger y S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim, que se incorpora al presente documento como referencia). Las cantidades se calcularon utilizando relaciones simples corregidas de las integrales de señal de sitios representativos, de modo conocido en la técnica.

25 Alargamiento en caliente ("hot set") y deformación permanente: El alargamiento en caliente y la deformación permanente se determinan sobre probetas con extremos agrandados ("dumbbells") preparadas según la norma ISO-527-2-5A. Dichas probetas se recortaron en placas comprimidas ya reticuladas, preparadas tal como se describe a continuación, o de cables reticulados extruidos, preparados tal como se describe a continuación, bajo el título "(b) Producción de cables de ensayo". Cada una de las muestras de ensayo se especifica en la parte experimental.

30 Las placas comprimidas se prepararon del siguiente modo: se moldearon por compresión gránulos de la composición de poliolefina de ensayo en las siguientes condiciones: En primer lugar, los gránulos se fundieron a  $120^{\circ}\text{C}$  y aproximadamente 20 bar durante 1 minuto. A continuación, la presión se aumentó a 200 bar y se mantuvieron la presión y la temperatura durante 6 min. Seguidamente, el material se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y a 200 bar. El grosor de la placa fue de aproximadamente 1,8 mm.

35 A continuación, las placas se reticularon del siguiente modo: las placas se moldearon por compresión a  $300^{\circ}\text{C}$  durante 3 min y 30 s a 20 bar. A continuación, las placas se enfriaron hasta temperatura ambiente a una velocidad de  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y a 20 bar. Estas condiciones simulan las de una línea de vulcanización de cable.

40 El alargamiento en caliente y la deformación permanente se determinaron según la norma IEC 60811-2-1 en muestras de probetas con extremos agrandados, preparadas tal como se ha descrito anteriormente (ya sea a partir de las placas reticuladas descritas anteriormente o de la capa semiconductora exterior descrita anteriormente y desprendida de una muestra de cable de ensayo preparado tal como se describe a continuación bajo el título "(b) Producción de cables de ensayo", especificándose la naturaleza de la muestra en el contexto. En el ensayo de deformación en caliente, se equipa una probeta con extremos agrandados del material de prueba con un peso correspondiente a  $20\text{ N}/\text{cm}^2$ . Esta muestra se introduce en un horno a  $200^{\circ}\text{C}$  y, tras 15 minutos, se mide el alargamiento. A continuación se retira el peso y la muestra se deja reposar durante 5 minutos. Entonces, la muestra se extrae del horno y se enfría a temperatura ambiente. Se determina la deformación permanente.

## 50 Resistividad volumétrica

La resistividad volumétrica del material semiconductor se mide en cables de polietileno reticulados, según la norma ISO 3915 (1981). Las muestras de cable cortadas del cable de ensayo producido tienen una longitud de 13,5 cm y se acondicionan a 1 atm y  $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$  durante  $5 \pm 0,5$  horas antes de la medición. La resistencia de la capa semiconductora exterior se mide utilizando un sistema de cuatro terminales con hilos metálicos presionados contra la capa semiconductora. Para medir la resistencia de la capa semiconductora interior, es necesario cortar el cable en dos mitades y extraer el conductor metálico. A continuación, la resistencia entre la pasta de plata conductora aplicada sobre los extremos de la muestra se utiliza para determinar la resistividad volumétrica de la capa semiconductora interior. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a  $90^{\circ}\text{C}$ . El mismo procedimiento se utiliza para determinar la resistividad volumétrica de composiciones que todavía no han sido reticuladas.

## Volatilidad de los subproductos

Las mediciones por análisis termogravimétrico se llevaron a cabo aumentando la temperatura de 25°C a 400°C (10°C/min).

5 El instrumento de análisis termogravimétrico que se utilizó fue el TGA Q5000 V 3.8 Build 256. Las muestras utilizadas fueron gránulos de la composición de polímero de ensayo, composiciones según la invención o composiciones de referencia, tal como se especifica en la parte experimental, y se combinaron tal como se describe a continuación, bajo el título “2. Materiales, (a) combinación de las composiciones”. La cantidad de muestras de gránulos de ensayo utilizadas se pesó entre 5 mg y 15 mg. A continuación, el instrumento se hizo funcionar según el siguiente programa en atmósfera de nitrógeno:

10 La temperatura inicial fue de 30-40°C durante 10-30 minutos, y luego se aumentó hasta 400°C a razón de 10°C/min. El peso que se perdió tras llevar a cabo el método de ensayo anterior fue el indicador de la cantidad de sustancias volátiles.

2. Materiales

20 Los ingredientes que se indican a continuación se utilizaron para la preparación de las composiciones de poliolefina. Todas las cantidades se dan en porcentaje en peso.

## (a) Formación de las composiciones

25 Los componentes de las composiciones eran los de la composición de poliolefina sometida a ensayo. Las composiciones de poliolefina de ensayo que se utilizaron en esta parte experimental eran composiciones de poliolefina de los ejemplos según la invención, y las composiciones de poliolefina de los ejemplos de referencia, tal como se indica en las tablas siguientes.

30 Las composiciones se formaron en un mezclador Buss. De este modo, las operaciones de formación se realizaron en un mezclador Buss continuo de 46 mm. El componente o componentes de polímero sometidos a ensayo, y el agente de reticulación y los aditivos, si los hay, se cargaron en la primera tolva del mezclador. La temperatura en la primera tolva era de 140-190°C. El negro de humo se cargó en la segunda tolva siguiente y se prosiguió el mezclado a 170-190°C, seguido de granulación.

## (b) Producción de cables de ensayo

35 Los cables de ensayo se prepararon utilizando una así denominada “configuración de extrusora 1 más 2”, en una extrusora Maillefer suministrada por Maillefer. De este modo, la capa semiconductor interior se extruyó sobre el conductor en primer lugar en un cabezal de extrusora independiente, y a continuación las capas de aislamiento y semiconductor exterior se extruyeron conjuntamente en el semiconductor interno en un cabezal de extrusora doble. El husillo de extrusora del semiconductor interior y exterior tenía un diámetro de 45 mm/24D, y el husillo de la capa de aislamiento tenía un diámetro de 60 mm/24D.

40 Las composiciones que se utilizaron para las placas y cables de ensayo según la invención y de referencia se detallan en las tablas siguientes.

45 En todos los cables de ensayo según la invención y de referencia se utilizó la misma composición de polímero de polietileno, que contenía negro de humo y peróxido como agente de reticulación, y dicha composición se utilizó como capa semiconductor interior de los cables de ensayo. La composición de polímero que se utilizó se comercializa con el nombre LE0595 (densidad: 1.135 kg/m<sup>3</sup>), y está suministrada por Borealis

50 La misma composición de polímero de polietileno, con peróxido como agente de reticulación, se utilizó en la capa de aislamiento de los cables de ensayo según la invención, excepto en la composición de aislamiento según la invención IE14 (tabla 5) y los cables de ensayo de referencia indicados en la tabla 2. La composición de polímero se comercializa con el nombre LE4201R (densidad (resina de base): 922 kg/m<sup>3</sup>, índice de fluidez (190°C/2,16 kg): 2 g/10 min), y es suministrada por Borealis.

55 Las composiciones según la invención IE1 a IE13, que contenían la sustancia de carga conductora, y la IE14, que no contenía ninguna sustancia de carga conductora, así como las composiciones de referencia, se combinaron según el procedimiento que se describe bajo el título “2. Materiales, (a) combinación de las composiciones”.

60 Los cables según la invención y de referencia de la tabla 2 se produjeron a una velocidad de 1,6 m/min. 2 zonas (“zona 1” y “zona 2”) de 3 metros y el cable formado se trataron a continuación en atmósfera de nitrógeno en un tubo de vulcanización posterior con las siguientes temperaturas: “zona 1”, 400°C, y “zona 2”, 375°C, completándose la reticulación de la capa semiconductor interior, la capa de aislamiento y la capa semiconductor exterior. A

65

continuación, los cables se enfriaron a temperatura ambiente utilizando agua. Finalmente, los cables se dejaron reposar de 24 a 48 horas antes del análisis.

5 El cable, según la invención, de la tabla 5 se produjo tal como se ha descrito anteriormente para los cables de la tabla 2, excepto que la temperatura en el tubo de vulcanización se desconectó y el cable se reticuló en un horno independiente ajustado a una temperatura de 200-230°C.

Finalmente, todos los cables de ensayo se enfriaron a temperatura ambiente durante 1 h y se dejaron reposar de 24 a 48 horas antes del análisis.

10

Todos los cables de ensayo de las tablas 2 y 5 tenían las siguientes propiedades:

	Construcción del cable de ensayo
Diámetro del conductor	50 mm <sup>2</sup> Al
Capa semiconductor interior, grosor	0,8 ± 0,05 mm
Capa de aislamiento, grosor	5,5 ± 0,1 mm
Capa semiconductor exterior, grosor	1 ± 0,1 mm

15

Los detalles de los componentes utilizados para preparar las composiciones de poliolefina de la invención se indican a continuación.

Las materias primas utilizadas como componentes de las composiciones de polímero de la invención están disponibles en el mercado o son convencionales y pueden ser producidas por el experto en la materia mediante procedimientos convencionales bien documentados.

20

- Tafmer XM 5070MP, que es un copolímero comercial de propileno/butileno con un MFR<sub>2</sub> (2,16 kg/230°C) de 7 g/10 min y un punto de fusión de 75°C. Suministrado por Mitsui.

25

- GMA: terpolímero convencional de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo (GMA) producido en un procedimiento a presión elevada en un reactor de autoclave, con un contenido de acrilato de metilo del 23,4% en peso y un contenido de metacrilato de glicidilo del 1% en peso, un MFR<sub>2</sub> (2,16 kg/190°C) de 50 g/10 min y un punto de fusión de 68,4°C. Para la preparación, se hace referencia a la descripción anterior, en la que la polimerización a través de un procedimiento en autoclave se describe referida al polímero de olefina (A).

30

- Lotader AX8920, que es un terpolímero de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo con un contenido de acrilato de metilo del 28% en peso y un contenido de metacrilato de glicidilo del 1% en peso, un MFR<sub>2</sub> (2,16 kg/190°C) de 6 g/10 min, una densidad de 950 kg/m<sup>3</sup> y un punto de fusión de 63°C. Suministrado por Arkema.

35

- Lotader AX8900, que es un terpolímero de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo con un contenido de acrilato de metilo del 24% en peso y un contenido de metacrilato de glicidilo del 8% en peso, un MFR<sub>2</sub> (2,16 kg/190°C) de 6 g/10 min, una densidad de 950 kg/m<sup>3</sup> y un punto de fusión de 60°C. Suministrado por Arkema.

40

- Lotader AX8840, que es un polímero aleatorio de etileno-metacrilato de glicidilo con un contenido de metacrilato de glicidilo del 8% en peso, un MFR<sub>2</sub> (2,16 kg/190°C) de 5 g/10 min, una densidad de 940 kg/m<sup>3</sup> y un punto de fusión de 106°C. Suministrado por Arkema.

- Perbunan 3435, suministrado por Lanxess, que es un caucho de nitrilo con un contenido de acrilonitrilo del 34% y una viscosidad Mooney (ML (1+4) 100°C) de 35.

45

- Negro de humo de horno N550 convencional, disponible en el mercado (N550 es una clasificación de negro de humo según la norma ASTM D1765-D), con las siguientes propiedades:

Índice de adsorción de aceite (ml/100 g)	Índice de yodo (mg/g)
ASTMD2414-06A	ASTM D1510-07
115-127	10- 80

50

- TMQ es TRIMETILQUINONA (CAS No. 935-92-2),

- ESTEARATO DE ZINC como adyuvante de procedimiento,

- POX, que es un peróxido convencional,

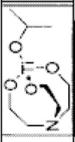
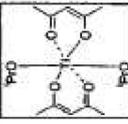
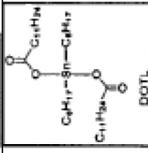
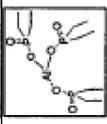
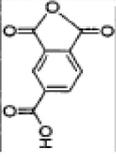
55

- Tyzor TE, que es isopropanolato de trietanolatoamina de titanio (número CAS 74665-17-1), suministrado por DuPont,

## ES 2 461 149 T3

- TYZOR NBZ, que es tetrabutanolato de zirconio (número CAS 1071-76-7), suministrado por DuPont,
- Exolit OP1230, que es tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8), suministrado por Clariant,
- 5 - Diestearato de aluminio (número CAS 300-92-5),
- Dilaureato de dioctilestaño (número CAS 3648-18-811),
- Bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio (número CAS 17927-72-9),
- 10 - Aradur 3380-1 (anhídrido de 1,2,4-bencenotricarboxílico (número CAS 552-30-7), distribuido por Huntsman,
- Ácido p-toluenosulfónico (número CAS 6192-52-5),
- 15 - Acetilacetato de zinc (II) hidratado (número CAS 108503-47-5),
- Acetilacetato de cobre (II) (número CAS 13395-16-9).

Tabla 1. Parámetros de reticulación para placas reticuladas. IE1-IE10 = ejemplos según la invención, Refer 1 = ejemplo de referencia

	Estructura del agente de reticulación	Tipo de agente de reticulación	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8	IE9	IE10	Refer 1
Con respecto a la cantidad total de la composición, % en peso													
GMA			55,6	55,4	55,6	55,4	54,9		54,9	54,9	54,9	48,8	
PERBUNAN 3435												10	
TAFMER XM5070			5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
N-550			38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	
TMQ			0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	
Lotader AX8900								54,9					
POX													0,9
ESTEARATO DE ZINC												1,8	
Tyzor TE		Ácido de Lewis (Ti)	0,3										
Bis(acetilacetionato) de diisopropóxido de titanio		Ácido de Lewis (Ti)		0,5									
Dilaurato de dioctilestaño		Ácido de Lewis (Sn)			0,3								
Exolit OP1230		Ácido de Lewis (Al)				0,5							
Aradur 3380-1		Anhidrido					1						

	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8	IE9	IE10	Refer 1
Ácido p-toluenosulfónico						1					
Acetilacetato de zinc (II) hidratado							1				
Acetilacetato de cobre (II)								1			
1,7-diaminoheptano									1		
parámetros de reticulación medidos a partir de placas de ensayo reticuladas											
Alargamiento en caliente [%]	7	18	11	17	25	5	26	27	13	14	26
Deformación permanente en caliente "hot set" [%]	0	0	0	0	3	0	4	5	0	1	0

La tabla 1 muestra que la utilización del agente de reticulación según la presente invención (ejemplos según la invención) en lugar de un agente de reticulación de peróxido (ejemplos de referencia) proporciona propiedades de reticulación cuando menos comparables, o incluso mejores. Además, los parámetros de reticulación de los ejemplos según la invención están dentro de las especificaciones fijadas por las normas: IEC 60502-2, 2005; CENELEC HD 620 2007 y ANSI/ICEA CS6-96. Los parámetros de reticulación se obtuvieron en placas preparadas tal como se ha descrito anteriormente para el método de "Alargamiento en caliente ("hot set") y deformación permanente", bajo el título "Métodos de determinación".

10 Tabla 2. Parámetros para material de capa semiconductor reticulada de cables de ensayo de 20 kV. Los materiales para capa semiconductor interior y de aislamiento, así como la producción de cable, se han descrito anteriormente bajo el título "2. Materiales, (b) Producción de cables de ensayo".

	IE1	IE11	IE10	Refer 1	Refer 2 IE1 sin agente de reticulación
	% en peso				
GMA	55,6	60,6	48,8		55,9
TAFMER XM5070	5				5
N-550	38,5	38,5	38,5		38,5
TMQ	0,6	0,6	0,6		0,6
Tyzor TE	0,3	0,3	0,3		-
POX				0,9	
PERBUNAN 3435			10		
ESTEARATO DE ZINC			1,8		
Suma de la capa semiconductor exterior	100	100	100		100
Propiedades del cable					
Parámetros de reticulación					
Alargamiento en caliente [%]	17	20		25,9	Se rompió
Deformación permanente [%]	1	0		0	n/a
Parámetros de semiconductores					
Semiconductividad VR [ohm-cm] a temperatura ambiente	<1.000	<1.000		<1.000	<1.000
Parámetros de desprendimiento					
Fuerza de desprendimiento a 90° [kN/m]	1,3	1,9	1,5	3,6	1,8

15 En la tabla 2, se utilizaron composiciones según la invención y de referencia para que la capa semiconductor exterior de cables de ensayo de 20 kV sea idéntica a la de la tabla 1. Refer 2 es el ejemplo IE1, pero sin contener ningún agente de reticulación. Todas las composiciones según la invención y de referencia (también la Refer 2, sin agente de reticulación) se sometieron a condiciones de reticulación, tal como se ha descrito anteriormente para "(b) Producción de cables de ensayo", en "Métodos de determinación".

20 Los ejemplos muestran que la capa semiconductor externa de los ejemplos según la invención se reticularon totalmente y cumplían con los requisitos normativos. Además, el IE11 muestra buenas propiedades de reticulación incluso en ausencia del componente de polímero (C) (Tafmer) o del componente (D) (Perbunan). El ejemplo Refer 2 no muestra ninguna actividad de reticulación, lo que significa que es necesario un catalizador o agente de reticulación para que tenga lugar la reacción de reticulación. Además, todos los cables de la tabla 2 tienen propiedades semiconductoras, que se ponen de manifiesto como resistividad volumétrica (VR).

25 Por otra parte, las fuerzas de desprendimiento medidas para los ejemplos semiconductores reticulados sin peróxido, según la invención, muestran parámetros de desprendimiento mucho mejores que los ejemplos de referencia semiconductores reticulados con peróxido (Refer 1).

30

Tabla 3. Parámetros de las sustancias volátiles para las composiciones semiconductoras exteriores

	IE12	IE13	Refer1
	% en peso	% en peso	% en peso
LOTADER AX8900	55,6		
LOTADER AX8920		55,6	
N-550	38,5	38,5	
Tyzor TE	0,3	0,3	-
TAFMER XM5070	5	5	
TMQ	0,6	0,6	
POX			0,9
Volatilidad de los subproductos			
Análisis termogravimétrico (TGA), peso (%)	96,3	97,2	85,1

5 Como puede observarse en la tabla 3, las composiciones semiconductoras exteriores de los ejemplos según la invención (IE) muestran claramente una mejor estabilidad térmica que la composición semiconductor exterior Refer 1, reticulada con peróxido, lo que queda demostrado por la menor cantidad de sustancias volátiles de los ejemplos IE, medida por análisis termogravimétrico (TGA), tal como se ha descrito anteriormente en el punto “Volatilidad de los subproductos”, bajo el título “Métodos de determinación”.

10 Las tablas 4 y 5 siguientes ponen de manifiesto que las composiciones de poliolefina, según la invención, que comprenden un agente de reticulación epoxi (B) o (B1), pero no comprenden negro de humo, también se pueden utilizar en una capa de cable. Además, la composición de poliolefina según la invención sin negro de humo se puede utilizar en una capa de aislamiento de cable. Además, dicha capa de aislamiento se puede combinar con una capa o capas semiconductoras de cable que contengan una composición de poliolefina, según la presente invención; véase la tabla 5. Los parámetros de reticulación que se indican a continuación en la tabla 5 ponen de manifiesto que el cable de ensayo, según la presente invención, está totalmente reticulado incluso cuando la capa semiconductor exterior y también el aislamiento comprenden el sistema de reticulación con epoxi, según la presente invención.

Tabla 4: Placa de ensayo de la composición de aislamiento (sin negro de humo)

	IE14
Lotader AX 8840	94,5
Aradur 3380-1 (anhídrido)	5,5
Parámetros de reticulación	
Alargamiento en caliente [%]	21
Deformación permanente [%]	0

20 Tabla 5. Ejemplo de cable según la invención.

Cable	Cable, según la invención
Composición semiconductor exterior	IE1
GMA	55,6
TAFMER XM5070	5
N-550	38,5
TMQ	0,6
Tyzor TE (ácido de Lewis)	0,3
Parámetros de reticulación	
Alargamiento en caliente [%]	19
Deformación permanente [%]	1
Composición de aislamiento	IE14
Lotader AX 8840	94,5
Aradur 3380-1 (anhídrido)	5,5
Parámetros de reticulación	
Alargamiento en caliente [%]	69
Deformación permanente [%]	0

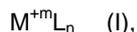
## REIVINDICACIONES

1. Cable, que comprende un conductor rodeado por una o más capas, en el que, como mínimo, una capa comprende una composición de poliolefina, que comprende

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

- como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, que son compuestos con la siguiente fórmula (I)



en la que

- M es un elemento seleccionado entre los lantánidos o un elemento de los grupos 2 a 14 de la tabla periódica de la IUPAC (1989), excepto los elementos del grupo 7 de dicha tabla periódica de la IUPAC (1989) y Be, C, Si, Ge, Tl, Pb, Tc, Hg y Cd;

- cada L es igual o diferente, y es un ligando enlazado a M, y es un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, saturado o parcialmente insaturado que es seleccionado entre

(i) un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, con hasta 30 átomos de carbono; más preferentemente, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado; un alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado; o un alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, más preferentemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado; o un alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado;

(ii) un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado, o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo aromático; preferentemente, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado; o

(iii) un grupo hidrocarbilo cíclico opcionalmente sustituido, saturado o parcialmente insaturado, en el que uno o más átomos del anillo son, opcionalmente, un heteroátomo seleccionado entre N, O, P, S o Si, preferentemente N, O o P;

y

m está comprendido entre 1 y 4, y n está comprendido entre 1 y 4, con la condición de que m-n sea 0;

o el ácido de Lewis es seleccionado dentro de un subgrupo de compuestos de fórmula (I),



en la que

M es Ti, Zr, Hf, Sn, Cu, Zn o Al, preferentemente Ti, Sn, Zn, Cu o Al;

cada L es un grupo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono y es seleccionado independientemente entre

- hidrocarbilo opcionalmente sustituido sin heteroátomos;

- un grupo -O-hidrocarbilo opcionalmente sustituido;

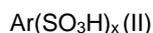
- un grupo -O-(C=O)-hidrocarbilo;

- un grupo -O-(P=O)-hidrocarbilo; o

- dos o tres L son -O-hidrocarbilo enlazados entre sí a través de un átomo X, que es un átomo de C o N, y forman junto con M un sistema de anillo cíclico; en el que cada hidrocarbilo es independientemente tal como se ha definido anteriormente; y

n es 4 en el caso de Ti, Zr, Hf o Sn; 3 en el caso de Al o B; y 2 en el caso de Cu o Zn

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos, que es un ácido sulfónico orgánico aromático que comprende el elemento estructural:



5 en el que

Ar es un grupo arilo, que puede estar sustituido o no sustituido, y que, si lo está, entonces lo está preferentemente, como mínimo, con un grupo hidrocarbilo de hasta 50 átomos de carbono, siendo x como mínimo 1, o un precursor del ácido sulfónico de fórmula (II), incluido un anhídrido de ácido del mismo, o un ácido sulfónico de fórmula (II) al que se ha provisto de un grupo o grupos protectores hidrolizables, por ejemplo, un grupo acetilo que se puede eliminar por hidrólisis; o

15 (iii) cualquier mezcla de los mismos, y

- opcionalmente, una sustancia de carga conductora.

2. Cable, según la reivindicación 1, que es un cable de potencia que comprende un conductor rodeado, como mínimo, por una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductor exterior, en este orden, en el que, como mínimo, una capa comprende una composición de poliolefina, o preferentemente consiste en la misma, comprendiendo dicha composición

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

25 - como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, tal como se han definido en la reivindicación 1,

30 (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido en la reivindicación 1; o

(iii) cualquier mezcla de los mismos, y

35 - opcionalmente, una sustancia de carga conductora, preferentemente negro de humo.

3. Cable, según la reivindicación 1 o 2, en el que una o varias capas más comprenden una composición de poliolefina (b), que comprende

40 - un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B1), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi, preferentemente, como mínimo, un agente de reticulación (B1) que es seleccionado entre

45 (i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos,

(iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino,

50 (iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH,

(v) anhídridos de ácidos carboxílicos,

55 (vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico,

o cualquier mezcla de los mismos.

4. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un cable de potencia que comprende un conductor rodeado, como mínimo, por una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductor exterior, en este orden, en el que la, como mínimo, una de entre la capa interior semiconductor y la capa semiconductor exterior comprenden una composición de poliolefina, o preferentemente consisten en la misma, comprendiendo dicha composición

65 - un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, tal como se han definido en la reivindicación 1,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido en la reivindicación 1; o

(iii) cualquier mezcla de los mismos; y

una sustancia de carga conductora, preferentemente negro de humo.

5. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un cable de potencia que comprende un conductor rodeado, como mínimo, por una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductor exterior, en este orden, en el que, como mínimo, la capa semiconductor exterior comprende una composición de poliolefina semiconductor, o preferentemente consiste en la misma, comprendiendo dicha composición

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

- como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, tal como se han definido en la reivindicación 1,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido en la reivindicación 1; o

(iii) cualquier mezcla de los mismos,

y una sustancia de carga conductora, preferentemente negro de humo;

y, opcionalmente, en el que una o más de la otra u otras capas, que es preferentemente, como mínimo, la capa de aislamiento, comprenden una composición de poliolefina (b), o preferentemente consisten en la misma, comprendiendo dicha composición

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B1), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi, preferentemente un agente de reticulación (B1) seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos,

(iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino,

(iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH,

(v) anhídridos de ácidos carboxílicos,

(vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico,

o cualquier mezcla de los mismos.

6. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los ácidos de Lewis son compuestos de un subgrupo de ácidos de Lewis de compuestos de fórmula (I), en el que

- M es seleccionado entre los lantánidos y un elemento de los grupos 4, 11, 12, 13 y 14 de la tabla periódica de la IUPAC (1989), excepto los elementos del grupo 7 de la tabla periódica de la IUPAC (1989) y C, Si, Ge, Ti, Pb, Tc, Hg y Cd, más preferentemente M es un elemento que es seleccionado dentro de los grupos 4, 11, 12, 13 o 14, tal como se ha definido anteriormente, más preferentemente M es seleccionado entre Ti (titanio), Zr (zirconio), Hf (hafnio), Sn (estaño), Al (aluminio), Cu (cobre), Zn (zinc) y B (boro).

7. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido de Lewis es seleccionado dentro de un subgrupo de los compuestos de fórmula (I), en el que dicho grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, saturado o parcialmente insaturado, como L, es más preferentemente

(i) un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado; más preferentemente, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado; un alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado; o un alquino C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, más preferentemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado; o un alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado;

5 (ii) un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado, o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo aromático opcionalmente sustituido; preferentemente, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que presenta un resto hidrocarbilo cíclico saturado o parcialmente insaturado; o

(iii) un grupo hidrocarbilo cíclico opcionalmente sustituido, saturado o parcialmente insaturado, en el que uno o más átomos del anillo son, opcionalmente, un heteroátomo seleccionado entre N, O, P, S o Si, preferentemente N, O o P.

15 8. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido de Lewis es seleccionado dentro de un subgrupo de compuestos de fórmula (I), en el que

M es Ti, Sn o Al, y de la forma más preferente es Ti o Al;

20 cada L es un grupo seleccionado independientemente entre

- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, preferentemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado;

25 - -O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente;

30 - -O-(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, más preferentemente -O-(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcional y preferentemente, uno o dos, preferentemente uno, sustituyente, que es preferentemente (=O);

35 - -O-(P=O)-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente;

40 - -O-(P=O)-(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado) que presenta, opcionalmente, uno o dos, preferentemente uno, si lo hay, sustituyente o sustituyentes tal como se han definido anteriormente, más preferentemente O-(P=O)-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado); o

- tres L son independientemente -O-etileno-, cada uno de ellos enlazado a X, que es N, y las tres L forman, junto con M, un sistema de anillo policíclico; y

45 n es 4 en el caso de Ti, Zr, Hf o Sn, 3 en el caso de Al o B, y 2 en el caso de Cu o Zn; y

los ácidos de Lewis preferentes son seleccionados entre

50 isopropanolato de trietanolatoamina de titanio (número CAS 74665-17-1), tetrabutanolato de zirconio (número CAS 1071-76-7), tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8), diestearato de aluminio (número CAS 300-92-5), dilaureato de dioctilestaño (número CAS 3648-18-81), monoisopropanolato de triestearato de titanio, acetilacetato de zinc (II) hidratado (número CAS 108503-47-5), acetilacetato de cobre (II) (número CAS 13395-16-9) diisopropanolato de diacetilacetato de titanio (número CAS 27858-32-8); butóxido de titanio (IV) (número CAS 5593-70-4), bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio (número CAS 17927-72-9), isopropóxido de titanio (IV) (número CAS 546-68-9), ortotitanato de tetrakis(2-etilhexilo) (número CAS 1070-10-6), tetrakis(trietanolamino) de zirconio (IV) (número CAS 101033-44-7), estearato de zinc (número CAS 557-05-1), complejo de etilamina y trifluoruro de boro (número CAS 75-23-0). Un ácido de Lewis más preferente es seleccionado entre isopropanolato de trietanolatoamina de titanio (número CAS 74665-17-1), tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8), bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio (número CAS 17927-72-9), dilaureato de dioctilestaño (número CAS 3648-18-81), acetilacetato de zinc (II) hidratado (número CAS 108503-47-5) y acetilacetato de cobre (II) (número CAS 13395-16-9). Un ácido de Lewis aún más preferente es seleccionado entre isopropanolato de trietanolatoamina de titanio (número CAS 74665-17-1).

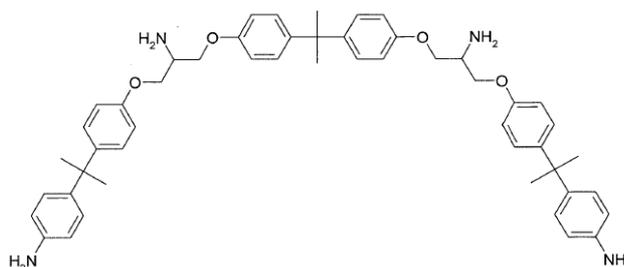
65 9. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de reticulación (B) es seleccionado entre ácidos de Lewis, preferentemente entre ácidos de Lewis de fórmula (I), tal como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 8.

10. Cable, según la reivindicación 3, en el que el agente de reticulación (B1) es seleccionado entre

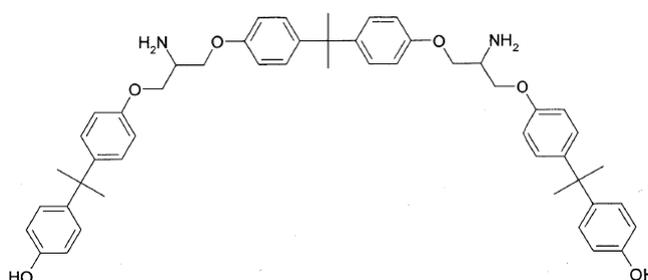
(i) ácidos de Lewis, tal como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, 6 a 8;

5 (ii) ácidos de Brønsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido en la reivindicación 1;

(iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino, que son seleccionadas preferentemente entre monoaminas, diaminas o triaminas alifáticas saturadas con hasta 50 átomos de carbono, preferentemente con entre 1 y 20 átomos de carbono; monoaminas, diaminas o triaminas alifáticas insaturadas con hasta 50 átomos de carbono, preferentemente con entre 1 y 20 átomos de carbono; hidrocarbilo aromático con hasta 50 átomos de carbono, preferentemente con entre 1 y 20 átomos de carbono; que presentan preferentemente, como mínimo, dos sustituyentes amino; pudiendo contener opcionalmente el resto alifático o aromático uno o más heteroátomos, y pudiendo contener opcionalmente la amina alifática o aromática otros sustituyentes; más preferentemente entre una metilamina alifática, tal como propilamina, estearilamina, preferentemente 1,6-hexadiamina, 1,7-diaminoheptano, trioctamina, anilina, 2-etilanilina, dietilentriamina, trietilentetramina y dietilaminopropilamina; una poliamina de anillo cicloalifático, tal como mentendiamina, isoforona diamina, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano y N-aminoetil-piperazina; una poliamina alifática que comprende un anillo aromático, tal como meta-xilendiamina, una polietilenimina que contiene nitrógenos amínicos secundarios y terciarios; una poliamina aromática, tal como meta-fenilendiamina, metilendiamina y diaminodifenilsulfona; y una poliamina modificada de poliaminas alifáticas, una poliamina alifática que comprende un anillo o anillos aromáticos y/o poliaminas aromáticas que se pueden obtener por métodos de modificación bien conocidos, tales como una reacción de adición con un compuesto epoxi, una reacción de adición de Michael con un éster acrílico de acrilonitrilo y una reacción de Mannich con un compuesto de metilol, por ejemplo de la familia del imidazol, tales como 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol y 1-cianoetil-2-metilimidazol, y una sal de ácido tri-2-etilhexilo de una amina terciaria, tal como tris-dimetilaminofenol y tris-dimetilaminometilfenol; las aminas más preferentes comprenden, como mínimo, dos grupos amino, y son ejemplos no limitativos de las mismas el 1,7-diaminoheptano,



30 , o



, siendo el 1,7-diaminoheptano la amina más preferente;

35 (iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH, que son seleccionados preferentemente entre dialcoholes a hexaalcoholes alifáticos o dialcoholes a hexaalcoholes aromáticos, preferentemente entre dialcoholes, trialcoholes o tetraalcoholes alifáticos o dialcoholes, trialcoholes o tetraalcoholes aromáticos; más preferentemente, dichos alcoholes comprenden de 2 a 100 átomos de carbono, preferentemente, de 15 a 90 átomos de carbono, más preferentemente, de 15 a 90 átomos de carbono, de la forma más preferente, de 30 a 70 átomos de carbono, y pueden comprender, opcionalmente, otros heteroátomos que, de estar presentes, son seleccionados preferentemente entre N, S, O y/o P, más preferentemente entre S, O o P, aún más preferentemente entre S u O, y de la forma más preferente el heteroátomo o heteroátomos adicionales son O;

45 (v) anhídridos de ácidos carboxílicos, que son preferentemente anhídridos de ácido carboxílico que comprenden, como mínimo, un grupo anhídrido de ácido carboxílico, y pueden contener otros sustituyentes, tales como sustituyentes de ácido carboxílico, o heteroátomos adicionales, tal como se ha definido anteriormente para los alcoholes (iv); los anhídridos de ácido carboxílico preferentes son seleccionados de entre anhídridos de ácidos

5 carboxílicos alifáticos o anhídridos de ácidos carboxílicos cíclicos, saturados o parcialmente insaturados, o  
 10 anhídridos de ácidos carboxílicos aromáticos; los anhídridos de ácido carboxílico más preferentes son seleccionados  
 entre anhídridos de ácidos carboxílicos cíclicos, saturados o parcialmente insaturados, con hasta 50 átomos de  
 carbono, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono; el anhídrido alifático insaturado de ácido carboxílico que  
 contiene hasta 50 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono; o anhídridos de ácidos  
 carboxílicos aromáticos que contienen hasta 50 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono;  
 o cualquier mezcla de los mismos, seleccionándose los anhídridos de ácidos carboxílicos más preferentes entre  
 anhídridos de ácido carboxílico derivados de ácido butírico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido  
 benzoico, aceites vegetales, tal como aceite de palma, aceite de ballena, ácidos grasos extraídos de aceite de  
 origen animal, tal como sebo de vacuno, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, más  
 preferentemente derivado de compuestos que comprenden dos o más grupos carboxilo, tales como ácido DL-málico,  
 ácido sebácico, ácido succínico, ácido adípico, ácido tiodipropiónico, ácido citracónico, ácido cítrico, ácido ftálico; y  
 de la forma más preferente de ácido DL-málico y ácido sebácico; el anhídrido de ácido carboxílico más preferente es  
 el anhídrido 1,2,4-bencenotricarboxílico, número CAS 552-30-7;

15 (vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico y que son seleccionados  
 preferentemente entre compuestos que contienen ácidos carboxílicos; copolímeros de olefina con un compuesto que  
 comprende un grupo o grupos ácido; o un polímero modificado con ácido, tal como polietileno modificado con ácido,  
 polipropileno modificado con ácido y cera modificada con ácido; los ácidos carboxílicos más preferentes son  
 20 seleccionados entre copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de  
 etileno-ácido crotónico, copolímero de etileno-anhídrido maleico, polietileno modificado con anhídrido de ácido  
 maleico y pirrolizado de copolímero de etileno-acrilato de etilo.

25 11. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de olefina (A) es un copolímero  
 de etileno con, como mínimo, unidades comonoméricas que contienen grupos epoxi y, opcionalmente, con otro u  
 otros comonómeros diferentes de unidades monoméricas que contienen grupos epoxi, siendo preferentemente dicho  
 otro comonómero un comonómero polar diferente de unidades monoméricas que contienen grupos epoxi, más  
 preferentemente una unidad de comonómero que contiene un acrilato o un grupo acetato; más preferentemente, el  
 30 polímero de olefina (A) es seleccionado entre un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato  
 de glicidilo o un copolímero de etileno con unidades comonoméricas polares que son seleccionadas entre unidades  
 comonoméricas de alquil(met)acrilato o de acetato de vinilo, y unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.

35 12. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de unidades monoméricas que  
 contienen grupos epoxi está comprendida entre el 0,1% y el 10% en peso con respecto a la cantidad de polímero de  
 olefina (A).

40 13. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además  
 un polímero (C), que es un homopolímero o copolímero de alfa-olefina, que comprende  
 - unidades monoméricas de alfa-olefina (Q), que son seleccionadas entre alfa-olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>; y

45 - opcionalmente, unidades monoméricas (R) que son seleccionadas entre una o más alfa-olefinas diferentes de (Q);  
 o

un elastómero (D), que es preferentemente un caucho de nitrilo, o

cualquier mezcla de los mismos,

50 14. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de sustancia de carga  
 conductora está comprendida entre el 10% y el 50% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de  
 poliolefina, con lo que, preferentemente, la sustancia de carga conductora es negro de humo.

55 15. Procedimiento para producir un cable, tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1  
 a 14, que comprende un conductor rodeado, como mínimo, por una capa, en el que la, como mínimo, una capa se  
 forma a partir de una composición de poliolefina, que comprende

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

60 - como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es  
 seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, tal como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 14,

65 (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido en cualquiera de las  
 reivindicaciones anteriores 1 a 14; o

- (iii) cualquier mezcla de los mismos, y
- 5 - opcionalmente, una sustancia de carga conductora, preferentemente negro de humo; y  
opcionalmente, la reticulación del cable obtenido;
- preferentemente, para producir un cable de potencia que comprende un conductor rodeado, como mínimo, por una  
10 capa semiconductor interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductor exterior, en este orden, en el  
que, como mínimo, una de entre la capa semiconductor exterior y la capa semiconductor interior, preferentemente,  
como mínimo, la capa semiconductor exterior, está formada por la composición de poliolefina que comprende
- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y
- 15 - como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es  
seleccionado entre
- (i) ácidos de Lewis, tal como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 14,
- 20 (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido en cualquiera de las  
reivindicaciones anteriores 1 a 14;
- (iii) o cualquier mezcla de los mismos, y
- 25 - una sustancia de carga conductora, preferentemente negro de humo;
- y, opcionalmente, una o más de la otra u otras capas, preferentemente, como mínimo, la capa de aislamiento, están  
formadas a partir de una composición de poliolefina (b), que comprende
- 30 - un polímero de olefina (A), que comprende grupos epoxi, preferentemente tal como se ha definido en cualquiera de  
las reivindicaciones anteriores 11 o 12; y
- como mínimo, un agente de reticulación (B1), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi,  
preferentemente, como mínimo, un agente de reticulación (B1) que es seleccionado entre
- 35 (i) ácidos de Lewis,
- (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos,
- 40 (iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino,
- (iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH,
- (v) anhídridos de ácidos carboxílicos,
- 45 (vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico,
- o cualquier mezcla de los mismos, siendo preferentemente el agente de reticulación (B1) tal como se ha definido en  
cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 y 6 a 10; y
- 50 opcionalmente, la reticulación del cable obtenido;
16. Procedimiento, según la reivindicación 15, para producir un cable de potencia que comprende un conductor  
rodeado, como mínimo, por una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductor  
55 exterior, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- (a1)
- obtener y mezclar, preferentemente por mezclado en fusión en una extrusora, una primera composición  
60 semiconductor que comprende un polímero, una sustancia de carga conductora y, opcionalmente, otro u otros  
componentes para la capa semiconductor interior,
- obtener y mezclar, preferentemente por mezclado en fusión en una extrusora, una composición de polímero para la  
capa de aislamiento,
- 65

- obtener y mezclar, preferentemente por mezclado en fusión en una extrusora, una segunda composición semiconductora que comprende un polímero, una sustancia de carga conductora y, opcionalmente, otro u otros componentes para la capa semiconductora exterior,

5 (b1)

- aplicar sobre un conductor, preferentemente por coextrusión,

10 - una mezcla en fusión de la primera composición semiconductora, obtenida en la etapa (a1), a fin de formar la capa semiconductora interior,

- una mezcla en fusión de composición de polímero obtenida en la etapa (a1), a fin de formar la capa de aislamiento, y

15 - una mezcla en fusión de la segunda composición semiconductora, obtenida en la etapa (a1), a fin de formar la capa semiconductora exterior,

20 en el que, como mínimo, la segunda composición semiconductora de la capa semiconductora exterior que se obtiene comprende una composición de poliolefina, o preferentemente consiste en la misma, comprendiendo dicha composición

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

25 - como mínimo, un agente de reticulación (B), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que es seleccionado entre

(i) ácidos de Lewis, tal como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 14,

30 (ii) ácidos de Brønsted diferentes de ácidos carboxílicos, tal como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 14; o

(iii) cualquier mezcla de los mismos; y

35 - una sustancia de carga conductora; y

en el que, opcional y preferentemente, la capa de aislamiento que se obtiene y, opcionalmente, la capa semiconductora interior que se obtiene, comprenden una composición de poliolefina (b), o preferentemente consisten en la misma, que comprende

40 - un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B1), que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi, preferentemente, como mínimo, un agente de reticulación (B1) que es seleccionado entre

45 (i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brønsted diferentes de ácidos carboxílicos,

50 (iii) aminas que comprenden, como mínimo, un grupo amino,

(iv) alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH,

(v) anhídridos de ácidos carboxílicos,

55 (vi) ácidos carboxílicos que comprenden, como mínimo, un grupo ácido carboxílico,

o cualquier mezcla de los mismos, y

60 (c1)

opcional y preferentemente, la reticulación, como mínimo, de la capa semiconductora exterior que se obtiene en presencia del agente de reticulación (B), opcional y preferentemente, la reticulación de la capa de aislamiento que se obtiene en presencia del agente de reticulación (B1), y opcionalmente la reticulación de la capa semiconductora interior que se obtiene, que comprende opcionalmente la composición de poliolefina (b).

65