

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 142**

51 Int. Cl.:

C08L 43/04 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2011 E 11161485 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.05.2014 EP 2508566**

54 Título: **Composición de polímero reticulable de silano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SULTAN, BERNT-ÅKE;
DAHLEN, KRISTIAN;
GKOURMPIS, THOMAS;
ANKER, MARTIN;
NYLANDER, PERRY;
FAGRELL, OLA;
LINDBOM, LENA y
VERHEULE, BART**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 475 142 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polímero reticulable de silano

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica que comprende una poliolefina reticulable de silano con grupos silano hidrolizables, a un uso de la composición polimérica para producir un artículo, preferiblemente una capa de un cable, a un procedimiento para producir un artículo, preferiblemente un cable que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende dicha composición polimérica, así como a un cable reticulable y reticulado que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende dicha composición polimérica.

10 En aplicaciones de alambres y cables (W&C, por sus siglas en inglés) un cable típico comprende un conductor rodeado por una o más capas de materiales poliméricos. Los cables se producen comúnmente por extrusión de las capas sobre un conductor. Una o más de dichas capas se reticulan con frecuencia para mejorar, entre otras, la resistencia a la deformación a temperatura elevadas, así como la resistencia mecánica y/o la resistencia química, de la capa o las capas del cable. La reticulación de los polímeros se puede efectuar por ej., por reacción por radicales libres usando irradiación o usando un agente de reticulación que sea un agente generador de radicales libres o a través de grupos silano hidrolizables presentes en el polímero usando un catalizador de condensación en presencia de agua.

20 Cable para transporte de energía se define que es un cable que transfiere energía operando a cualquier nivel de voltaje. El voltaje aplicado al cable para transporte de energía puede ser alterno (CA), continuo (CC) o transitorio (impulso). Por otra parte, los cables para transporte de energía se indican típicamente según su nivel de voltaje de operación, por ej., un cable para transporte de energía de voltaje bajo (VB), uno de voltaje medio (VM), uno de voltaje alto (VA) o uno de voltaje extra-alto (VEA), términos que son conocidos. El cable para transporte de energía de VB opera típicamente a voltajes de, por debajo de 3 kV. Los cables para transporte de energía de VM y VA operan a niveles de voltaje superiores y en diferentes aplicaciones que los cables de VB. Un cable para transporte de energía de VM típico, normalmente opera a voltajes de 3 a 36 kV y un cable para transporte de energía de VA típico a voltajes mayores que 36 kV. El cable para transporte de energía de VEA opera a voltajes que son incluso mayores que los usados típicamente para aplicaciones de cable para transporte de energía de VA. El cable para transporte de energía de VB y en alguna realización cables para transporte de energía de voltaje medio (VM) normalmente comprende un conductor eléctrico que se recubre con una capa de aislamiento. Típicamente, los cables para transporte de energía de VM y VA comprenden un conductor rodeado al menos por una capa semiconductor interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductor externa, en ese orden.

35 Se usan materiales curados de silano hoy en día principalmente como capa de aislamiento en cables de voltaje bajo y como aislamiento y capa semiconductor en medio y hasta cierto punto también para cables de alto voltaje. Otras áreas de aplicación adecuadas son aislamiento de alambres de automóviles y aparatos, aislamiento de cables de comunicación y como compuestos de revestimiento para cables de comunicación y de transporte de energía. El material es también adecuado para tuberías, artículos y películas moldeados por inyección.

40 En el caso de que la composición polimérica sea reticulable a través de grupos silano hidrolizables, entonces los grupos silano hidrolizables se pueden introducir en el polímero por copolimerización de un monómero, por ej., una olefina, junto con un comonómero que contiene grupo silano o por injerto de compuesto que contiene grupos silano en un polímero. Injertar es una modificación química del polímero por adición de compuesto que contiene grupos silano normalmente en una reacción radicalica. Dichos comonómeros y compuestos que contienen grupos silano son conocidos en el campo y por ej., están comercialmente disponibles. Los grupos silano hidrolizables se reticulan típicamente después por hidrólisis y posterior condensación en presencia de un catalizador de condensación de silanol y H₂O de una manera conocida en la técnica. Las técnicas de reticulación con silano son conocidas y se describen por ej., en la patente de EE.UU. 4.413.066, patente de EE.UU. 4.297.310, patente de EE.UU. 4.351.876, patente de EE.UU. 4.397.981, patente de EE.UU. 4.446.283 y patente de EE.UU. 4.456.704.

La estabilidad en el almacenamiento es con frecuencia un problema con polímeros que contienen grupos silano hidrolizables. Algunas propiedades que son relevantes por ej., para materiales de buques cableros pueden empeorar durante el envejecimiento, que es naturalmente no deseable.

50 La patente europea EP193317 de Borealis describe una composición polimérica reticulable de silano que comprende copolímeros de etileno con 0,1-5% en peso de comonómero de silano hidrolizable (en los ejemplos 5,5-0,08% en peso) y un compuesto de silano con un grupo silano hidrolizable para evitar la reacción de condensación en el extrusor y la consiguiente desigualdad superficial. El CMF de los polímeros no se especifica. La patente europea EP1528574 de Borealis describe poliolefina con grupos polares para aplicaciones de cable para transporte de energía de VB con propiedades de adhesión y mecánicas mejoradas y fácil procesabilidad. Los polímeros pueden ser reticulables con peróxido o silano, los dos ejemplificados. En la parte experimental, los polímeros que contienen grupos silano hidrolizables presentan un CMF₂ entre 0,8-4,5 g/10 min y contenido en silano entre 0,23-0,43% en moles. La presencia o ausencia de un retardador de la quemadura no se ha especificado. La patente europea EP1824926 de Borealis describe una composición polimérica que comprende un polietileno reticulable de silano con compuestos de silano hidrolizables (contenido en silano de 0,1-10% en peso) y con un valor del parámetro de

ramificación específica (g'). La composición polimérica tiene la ventaja de que en las aplicaciones de W&C se puede minimizar o evitar la necesidad de precalentar el conductor o un conducto en la boquilla. Los polímeros usados en los ejemplos de la patente europea EP '926 presentan un CMF_2 entre 0,9-2,0 g/10 min y un contenido en silano de 1,3 ó 1,8% en peso. La patente internacional WO 2009059670 de Dow se centra en un catalizador a base de estaño para la reticulación de polímeros que contienen grupos silano hidrolizables. Los polímeros que contienen grupos silano especificados en los ejemplos presentan un CMF_2 de 0,9 y 7 g/10 min y un contenido en silano de 1,3 y, respectivamente, de 1,8% en peso.

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimérica reticulable de silano adicional con estabilidad en el almacenamiento muy ventajosa.

10 Figuras

La Fig. 1 muestra el Alargamiento de fraguado en caliente final frente al contenido en VTMS proporcionado en % en peso.

Descripción de la invención

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona una composición polimérica que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en la que:

- la cantidad de unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación en "Métodos de determinación", y en la que:

- la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe en "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas.

La composición polimérica de la invención como se definió anteriormente o se define a continuación se refiere en la presente memoria también brevemente como "composición polimérica". En cuanto a los componentes de la composición polimérica, la poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables se refiere en la presente memoria de manera indistinta también como "poliolefina (a) que soporta grupo o grupos silano hidrolizables", "poliolefina (a) que soporta grupo o grupos silano" o brevemente como "poliolefina (a)". Al menos la poliolefina (a) de la composición polimérica es reticulable.

La poliolefina (a) de 0,010 a 0,081 moles/kg corresponde a 0,2 a 1,2% en peso de unidades procedentes de viniltrimetoxisilano basado en la cantidad total de la poliolefina (a).

La reducción de la cantidad del grupo o grupos silano hidrolizables en la poliolefina (a) de la composición polimérica proporciona una mejora inesperada en la estabilidad en el almacenamiento en términos de propiedades mecánicas de la poliolefina (a), tal como propiedad de alargamiento a la rotura menos debilitado después de envejecimiento (mostrado en la parte experimental por % de alargamiento máximo retenido (AMR) después de envejecimiento a 135°C como se define en IEC60502-1, véase a continuación "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" en "Métodos de determinación"). Sorprendentemente, los niveles de AMR no dependen del grado de reticulación, cuando la poliolefina (a) presenta el nivel de alargamiento de fraguado en caliente final reivindicado como resultado del contenido reivindicado en unidad o unidades que contienen grupo o grupos silano y, por otra parte, se alcanza un valor de AMR por debajo de 25% para todos los grados de reticulación. Esto es inesperado en vista de la técnica anterior. Además, la invención es muy deseable debido a la posibilidad de reducir el número de unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables.

En una realización preferida de la invención, se puede desear que la poliolefina (a) de composición polimérica presente unidades que contengan grupo o grupos silano hidrolizables en una cantidad de desde 0,020 a 0,077 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,027 a 0,074 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,033 a 0,073 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,041 a 0,072 moles/kg de poliolefina (a), de 0,044 a 0,072 moles/kg de poliolefina (a). Sin embargo, dependiendo de las aplicaciones finales, se pueden desear cantidades incluso tan bajas de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables presentes en la poliolefina (a) como de 0,041 a 0,071 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,041 a 0,070 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,044 a 0,068 moles/kg de poliolefina (a) y serían entonces preferibles.

La composición polimérica presenta preferiblemente un alargamiento de fraguado en caliente menor que 180%, más preferiblemente de 150% o menor, más preferiblemente de 130% o menor, más preferiblemente de menor que 100%, cuando se mide según el "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe en "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas.

En una realización preferible de la invención, la poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables presenta un caudal de masa fundida, CMF_2 , de desde 0,10 a 10,0 g/10 min, preferiblemente de

0,30 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,50 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,30 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,20 g/10 min, preferiblemente de 0,35 a 1,10 g/10 min, más preferiblemente de 0,35 a 1,05 g/10 min, más preferiblemente de 0,40 a 1,05 g/10 min, más preferiblemente de 0,45 a 1,05 g/10 10 min, cuando se mide según ISO 1133 a 190°C y a una carga de 2,16 kg. En esta invención, inesperadamente, también se puede reducir el CMF de la composición polimérica, mientras se mantienen aún muy buenas propiedades de procesabilidad. Por otra parte, la poliolefina (a) con CMF reducido puede dar como resultado incluso un comportamiento de reticulación mejorado de la composición polimérica reticulable de silano de la invención en presencia de un catalizador de condensación de silanol. Por ejemplo, la velocidad de reticulación, expresada como dicho alargamiento de fraguado en caliente, de la composición polimérica de la invención incluso se puede aumentar. En esta realización, también el grado de reticulación de la composición es muy ventajoso por ej., para aplicaciones de W&C.

Por otra parte, en una realización preferible más de la invención, la composición polimérica comprende además un compuesto retardador de la quemadura (en la presente memoria referido también brevemente como compuesto RQ). Inesperadamente, cuando la poliolefina (a) de la invención se combina con un compuesto RQ, entonces se puede mantener la ventajosa velocidad de reticulación en esencialmente el mismo nivel que sin usar el compuesto RQ. Más preferiblemente, la composición polimérica comprende un RQ y la poliolefina (a) presenta el valor CMF_2 como se definió anteriormente. De acuerdo con esto, la poliolefina (a) se puede combinar con compuesto RQ sin sacrificar la velocidad de reticulación y sin sacrificar el valor final de alargamiento de fraguado en caliente. Como resultado, las condiciones de reticulación pueden ser más suaves y/o el tiempo de reticulación reducido.

El componente de compuesto RQ opcional y preferible de la composición polimérica se describe más adelante a continuación (bajo "compuesto RQ") con más detalle incluyendo los subgrupos preferibles y las realizaciones de los mismos.

Preferiblemente, la composición polimérica presenta un alargamiento a la rotura de 250% o más, preferiblemente de 300% o más, preferiblemente de 330% o más, preferiblemente de 350% o más, más preferiblemente de 370 a 700%, más preferiblemente de 380 a 700%, cuando se mide a partir de una muestra de cable reticulado después de la reticulación de la muestra en condiciones ambientales durante 21 días según "Determinación de propiedades mecánicas previamente a y después de envejecimiento termooxidativo" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación". En la definición anterior, el alargamiento a la rotura se mide sin efectuar el envejecimiento termooxidativo de la muestra de cable.

Una unidad que contiene grupo o grupos silano preferibles presente en la poliolefina (a) es un compuesto de silano de fórmula (I) como se define a continuación bajo "Poliolefina (a)". Incluso más preferiblemente, la unidad que contiene grupo o grupos silano hidrolizables presente en la poliolefina (a) es un compuesto de silano de fórmula (II) como se define a continuación bajo "Poliolefina (a)" incluyendo los subgrupos preferibles y las realizaciones de los mismos.

La composición polimérica de la invención es muy útil para producir un artículo, preferiblemente al menos una capa de un cable. Por otra parte, la poliolefina (a) de la composición polimérica en la capa formada se reticula lo más preferiblemente antes del uso final del cable. La reticulación se realiza en presencia de catalizador de condensación de silanol y agua. De acuerdo con esto, las unidades que contienen grupo o grupos silano presentes en la poliolefina (a) se hidrolizan bajo la influencia de agua en presencia del catalizador de condensación de silanol dando como resultado la eliminación de alcohol y la formación de grupos silanol, que se reticulan después en una reacción de condensación posterior en la que se elimina agua y se forman enlaces Si-O-Si entre otros grupos silano hidrolizados presentes en dicha poliolefina (a). La composición polimérica reticulada presenta una red típica, entre otros, reticulaciones interpolímero (puentes), como se sabe en el campo. El catalizador de condensación de silanol útil para la presente invención es conocido y está comercialmente disponible, o se puede producir según o de manera análoga a una bibliografía descrita en el campo.

Debido a ventajosas propiedades mecánicas, la composición polimérica es muy útil para cables de VB, VM o VA que comprenden una capa de aislamiento gruesa de la composición polimérica. Por otra parte, la primera realización preferida de la invención permite la reticulación de dichas capas, si se desea, en temperaturas normales y/o en tiempo más corto. Como resultado, la producción de cable se puede efectuar de una manera simplificada y ahorrando costes. La invención es preferible en particular por ej., para un cable para transporte de energía de VB cuando el espesor de la capa de aislamiento excede de 0,7 mm, por ej., excede de hasta 3 mm. Sin embargo, también en caso de capas de aislamiento más gruesas, tal como en aplicaciones de cables para transporte de energía de VM o VA típicas, la composición polimérica de la invención acelera la reticulación del cable para transporte de energía de VM o VA incluso cuando se efectúa en sauna o un baño de agua. La invención es también ventajosa para aislamientos más delgados por ej., para alambres de aparatos y automóviles en que el espesor del aislamiento está comúnmente por debajo de 0,7 mm. Estos alambres se curan rápidamente en condiciones normales. Finalmente, la composición polimérica se puede extruir de manera factible para formar una capa de un cable que se reticula después en un tiempo más corto y/o condiciones más suaves para obtener un cable reticulado con muy buenas propiedades mecánicas y superficiales. Las propiedades mencionadas anteriormente se miden usando métodos descritos bajo los "Métodos de determinación".

De acuerdo con esto, se prefiere que la composición polimérica comprenda además un catalizador de condensación de silanol. En este contexto significa que la composición polimérica puede comprender el catalizador de condensación de silanol antes de que se use para formar un artículo, preferiblemente una capa del cable o se puede introducir el compuesto catalizador de condensación de silanol en la composición polimérica después del artículo, preferiblemente capa de cable, formación, por ej., durante la etapa de reticulación del artículo formado, preferiblemente cable formado.

El catalizador de condensación de silanol, se selecciona preferiblemente de carboxilatos de metales, tales como estaño, cinc, hierro, plomo y cobalto; de un compuesto de titanio que soporta un grupo hidrolizable para un ácido de Brønsted; de bases orgánicas; de ácidos inorgánicos y de ácidos orgánicos; más preferiblemente de carboxilatos de metales, tales como estaño, cinc, hierro, plomo y cobalto, de compuesto de titanio que soporta un grupo hidrolizable para un ácido de Brønsted como se definió anteriormente o de ácidos orgánicos. El catalizador de condensación de silanol se selecciona más preferiblemente de DBTL, DOTL, en particular DOTL; compuesto de titanio que soporta un grupo hidrolizable para un ácido de Brønsted como se definió anteriormente o un ácido sulfónico orgánico aromático, que es preferiblemente un ácido sulfónico orgánico que comprende el elemento estructural:



en el que Ar es un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido, y si está sustituido, entonces preferiblemente con al menos un grupo hidrocarbilo hasta 50 átomos de carbono, y x es al menos 1 o un precursor del ácido sulfónico de fórmula (II) incluyendo un anhídrido de ácido del mismo o un ácido sulfónico de fórmula (II) que se ha proporcionado con un grupo o grupos protectores hidrolizables por ej., un grupo acetilo que se puede quitar por hidrólisis. Dichos ácidos sulfónicos orgánicos se describen por ej., en la patente europea EP736065, o alternativamente, en las patentes europeas EP1309631 y EP1309632.

El catalizador de condensación de silanol preferido es un ácido sulfónico aromático, más preferiblemente el ácido sulfónico orgánico aromático de fórmula (II). Dicho ácido sulfónico preferido de fórmula (II) como el catalizador de condensación de silanol puede comprender la unidad estructural según la fórmula (II) una o varias veces, por ej., dos o tres veces (como una unidad repetitiva (II)). Por ejemplo, se pueden unir dos unidades estructurales según la fórmula (II) entre sí a través de un grupo puente tal como un grupo alquileo.

Más preferiblemente, el ácido sulfónico aromático orgánico de fórmula (II) como el catalizador de condensación de silanol preferido presenta de 6 a 200 átomos de carbono, más preferiblemente de 7 a 100 átomos de carbono.

Más preferiblemente, en el ácido sulfónico de fórmula (II) como el catalizador de condensación de silanol preferido, x es 1, 2 ó 3, y más preferiblemente x es 1 ó 2. Más preferiblemente, en el ácido sulfónico de fórmula (II) como el catalizador de condensación de silanol preferido, Ar es un grupo fenilo, un grupo naftaleno o un grupo aromático que comprende tres anillos condensados tales como fenantreno y antraceno.

Ejemplos no limitantes de los compuestos de ácido sulfónico de fórmula (II) incluso más preferibles son: ácido p-toluenosulfónico, ácido 1-naftalenosulfónico, ácido 2-naftalenosulfónico, p-toluenosulfonato de acetilo, sulfonato de acetilmetano, ácido dodecilbencenosulfónico, metanosulfonato de octadecanoilo y ácido tetrapropilbencenosulfónico; cada uno de los cuales puede estar sustituido además independientemente.

El ácido sulfónico de fórmula (II) incluso más preferido está sustituido, es decir Ar es un grupo arilo que está sustituido con al menos un grupo hidrocarbilo C1 a C30. En este subgrupo más preferible del ácido sulfónico de fórmula (II), es preferible además que Ar sea un grupo fenilo y x sea al menos uno (es decir, el fenilo está sustituido con al menos un $-\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$), más preferiblemente x es 1, 2 ó 3 y más preferiblemente x es 1 ó 2 y Ar es fenilo que está sustituido con al menos un grupo hidrocarbilo C3-20. El ácido sulfónico (II) más preferido como el catalizador de condensación de silanol es ácido tetrapropilbencenosulfónico y ácido dodecilbencenosulfónico, más preferiblemente ácido dodecilbencenosulfónico.

La cantidad del catalizador de condensación de silanol es típicamente 0,00001 a 0,1 moles/kg de composición polimérica, preferiblemente 0,0001 a 0,01 moles/kg de composición polimérica, más preferiblemente 0,0005 a 0,005 moles/kg de composición polimérica. La elección del catalizador y la cantidad factible del mismo depende de la aplicación final y está dentro de la destreza de un experto.

La composición polimérica puede contener un componente o componentes adicionales, tales como un componente o componentes poliméricos adicionales, como termoplástico o termoplásticos miscibles; aditivo o aditivos, tales como antioxidante o antioxidantes, estabilizante o estabilizantes adicionales, por ej., retardador o retardadores a las arborescencias acuosas; lubricante o lubricantes, agente o agentes espumantes o colorante o colorantes; carga o cargas, tal como una carga conductora.

La cantidad total de un componente o componentes poliméricos adicionales, si hay, es típicamente hasta 60% en peso, preferiblemente hasta 50% en peso, preferiblemente hasta 40% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 30% en peso, preferiblemente de 0,5 a 25% en peso, más preferiblemente de 1,0 a 20% en peso, basado en la cantidad total de la composición polimérica.

La cantidad total de aditivo o aditivos, si hay, es en general de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,05 a 7% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 5% en peso, basada en la cantidad total de la composición polimérica.

En cuanto a aditivos, la composición polimérica comprende preferiblemente antioxidante o antioxidantes(s), preferiblemente antioxidante o antioxidantes neutros o ácidos que comprenden preferiblemente un grupo o grupos fenol o un grupo o grupos azufre alifáticos, impedidos estéricamente. Ejemplos de antioxidantes adecuados para estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables que se reticularan con un catalizador de condensación de silanol, en particular un catalizador de condensación de silanol ácido se describen en la patente europea EP 1254923. Otros antioxidantes preferidos se describen en la patente internacional WO 2005003199A1. Preferiblemente, el antioxidante está presente en la composición en una cantidad de desde 0,01 a 3% en peso, más preferiblemente 0,05 a 2% en peso y lo más preferiblemente 0,08 a 1,5% en peso, basado en la cantidad total de la composición polimérica.

En cuanto a aditivos adicionales, la composición polimérica puede comprender un colorante que se añade después típicamente a la composición en forma de una mezcla madre de color. Dichas mezclas madre de color pueden estar comercialmente disponibles o se pueden preparar de una manera convencional combinando el colorante con un medio portador. La cantidad de mezcla madre de colorante, si hay, es preferiblemente hasta 5% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 3% en peso, basado en la cantidad total de la composición polimérica. Por otra parte, la composición polimérica puede comprender una carga o cargas, por ej., una carga conductora, tal como un negro de carbón conductor, si se usa como composiciones semiconductoras o una carga o cargas retardadoras de llama, tales como hidróxido de magnesio o aluminio, si se usa como composición retardadora de llama o una carga o cargas protectoras de UV, tales como negro de carbón-UV o estabilizador de UV, si se usa como composición estabilizadora de UV o cualquier composición de los mismos. La cantidad de la carga depende en general de la naturaleza de la carga y la aplicación final deseada, como es evidente para un experto. Por ej., cuando la composición polimérica comprende carga conductora, entonces la cantidad de la misma es de hasta 65% en peso, preferiblemente de 5 a 50% en peso, basado en la cantidad total de la composición polimérica.

La cantidad de poliolefina (a) en la composición polimérica de la invención es típicamente de al menos 35% en peso, preferiblemente de al menos 40% en peso, preferiblemente de al menos 50% en peso, preferiblemente de al menos 75% en peso, más preferiblemente de desde 80 a 100% en peso y más preferiblemente de desde 85 a 100% en peso, basado en la cantidad total del componente o componentes poliméricos presentes en la composición polimérica. La composición polimérica preferida consiste en poliolefina (a) como los únicos componentes poliméricos. La expresión significa que la composición polimérica no contiene componentes poliméricos adicionales, sino la poliolefina (a) como el único componente polimérico. Sin embargo, se tiene que entender en la presente memoria que la composición polimérica puede comprender un componente o componentes adicionales distintos del componente poliolefina (a), tal como aditivo o aditivos que se pueden añadir opcionalmente en una mezcla con un polímero portador en una denominada mezcla madre.

La cantidad del compuesto RQ opcional y preferible de la composición polimérica es típicamente al menos 0,001 moles/kg de composición polimérica, preferiblemente 0,001 a 0,2 moles/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 0,005 a 0,15 moles/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 0,01 a 0,1 moles/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 0,02 a 0,08 moles/kg de composición polimérica y lo más preferiblemente de 0,02 a 0,05 moles/kg de composición polimérica.

La invención proporciona además un artículo, preferiblemente un cable que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que:

- la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

- la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según el "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación, preferiblemente un cable para transporte de energía seleccionado de:

- un cable (A) que comprende un conductor rodeado por al menos una capa aislante que comprende una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que:

- la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

- la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide

según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente " usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación, o

5 - un cable (B) que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en el que al menos una capa, preferiblemente al menos la capa de aislamiento, comprende una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que

10 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

15 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación. El cable de la invención se describe a continuación con más detalle bajo "Uso final de la composición polimérica".

20 La invención también proporciona un método para estabilizar propiedades mecánicas para el almacenamiento de una composición que comprende un polímero que soporta un grupo o grupos silano, en el que una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables en una cantidad de desde 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a) incluyendo los subgrupos preferidos como se definió anteriormente o se define a continuación, (medido según "El contenido en grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe bajo "Métodos de determinación") se usa como el polímero que soporta grupo o grupos silano. El método más preferible es para retardar la disminución en el alargamiento a la rotura, cuando se mide desde una muestra de cables reticulados después de la reticulación de la muestra en condiciones ambientales durante 21 días según "Determinación de propiedades mecánicas previamente a y después de envejecimiento termooxidativo" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación". El alargamiento a la rotura se mide así sin efectuar el envejecimiento termooxidativo.

25 Las siguientes realizaciones preferibles, propiedades y subgrupos de los componentes, es decir poliolefina (a) y el compuesto RQ opcional y preferible, se pueden generalizar independientemente a fin de que se puedan usar en cualquier orden o combinación para definir además las realizaciones preferibles de la composición polimérica y el cable de la invención. Por otra parte, a menos que se indique de otro modo, es evidente que las descripciones de la poliolefina (a) proporcionadas se aplican a la poliolefina previamente a reticulación opcional.

Poliolefina (a) (= poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables)

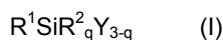
35 En el caso de que en la presente memoria se haga referencia a una "poliolefina", tal como polietileno, se desea que esto signifique tanto un homopolímero como copolímero de una olefina, tal como un etileno de homopolímero y copolímero.

40 Los grupos silano hidrolizables se pueden introducir en la poliolefina de poliolefina (a) por copolimerización de una olefina, por ej., etileno, monómero con al menos un comonómero que contiene grupo o grupos silano o por injerto de un compuesto que contiene grupo o grupos silano a la poliolefina. El injerto se efectúa preferiblemente por reacción radicalica, por ej., en presencia de un agente formador de radicales (tal como peróxido). Las dos técnicas son conocidas en la técnica.

Preferiblemente, la poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es un copolímero de una olefina con un comonómero que soporta grupo o grupos silano hidrolizables y, opcionalmente, con otro u otros comonómeros más o es un homopolímero o copolímero de una olefina en la que las unidades que contienen grupo o grupos silano se introducen por injerto al polímero de poliolefina.

45 Como se sabe "comonómero" se refiere a unidades de comonómero copolimerizables.

El comonómero que contiene grupo o grupos silano para copolimerizar grupos silano o el compuesto que contiene grupo o grupos silano para injertar grupos silano para producir poliolefina (a) es preferiblemente un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula:



50 en la que

R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi-hidrocarbilo, etilénicamente insaturado,

cada R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo saturado, alifático,

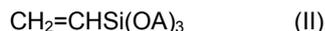
Y que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo orgánico hidrolizable y

q es 0, 1 ó 2.

5 Ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado son aquellos en los que R¹ es: vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxi-propilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquil- o arilamino y R², si hay, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Son compuestos de silano adecuados adicionales por ej., gamma-(met)acriloxipropil-trimetoxisilano, gamma(met)acriloxipropil-trietoxisilano y vinil-triacetoxisilano o combinaciones de dos o más de los mismos.

Un compuesto preferido de silano insaturado se representa por la fórmula:



10 en la que cada A es independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene 1-8 átomos de carbono, preferiblemente 1-4 átomos de carbono.

15 Son compuestos preferidos viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltriethoxisilano. Como se mencionó anteriormente, en una realización preferida de la invención la poliolefina (a) de composición polimérica presenta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables en una cantidad de desde 0,020 a 0,077 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,027 a 0,074 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,033 a 0,073 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,041 a 0,072 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,041 a 0,072 moles/kg de poliolefina (a), de 0,044 a 0,072 moles/kg de poliolefina (a). Sin embargo, dependiendo de las aplicaciones finales, se pueden desear incluso cantidades tan bajas de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables presentes en la poliolefina (a) como desde 0,041 a 0,071 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,041 a 0,070 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,044 a 0,068 moles/kg de poliolefina (a) y serían entonces preferibles.

25 Una poliolefina adecuada para la poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables puede ser cualquier poliolefina, tal como cualquier poliolefina convencional, que se pueda usar para producir una capa de cable de un cable de la presente invención. Por ejemplo, dichas poliolefinas convencionales adecuadas son conocidas como tales y pueden estar por ej., comercialmente disponibles o se pueden preparar según o de manera análoga a procedimientos de polimerización conocidos descritos en la bibliografía química.

La poliolefina (a) para la composición polimérica se selecciona preferiblemente de un polipropileno (PP) o polietileno (PE), preferiblemente de un polietileno, que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables.

30 En el caso de que una poliolefina (a) sea un copolímero de etileno con al menos un comonómero distinto de comonómero que contiene grupo o grupos silano (referido en la presente memoria también brevemente como "otro comonómero") y en la que las unidades que contienen grupo o grupos silano se incorporen por injerto o copolimerización con un comonómero que contiene grupo o grupos silano, se selecciona entonces adecuado dicho otro comonómero de comonómero o comonómeros no polares o comonómero o comonómeros polares, o cualquier mezcla de los mismos. Otros comonómeros no polares y comonómeros polares preferibles se describen a continuación en relación a polietileno producido en un procedimiento a alta presión.

La poliolefina (a) preferible es un polietileno producido en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas o un polietileno producido en un procedimiento a alta presión y que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables.

40 "Catalizador de polimerización de olefinas" significa en la presente memoria preferiblemente un catalizador de coordinación convencional. Se selecciona preferiblemente de un catalizador de Ziegler-Natta, catalizador de un solo sitio, término que comprende un catalizador de metaloceno y uno no de metaloceno o un catalizador de cromo, o un catalizador de Vanadio o cualquier mezcla de los mismos. Los términos presentan un significado conocido.

45 El polietileno polimerizado en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas en un procedimiento a baja presión también se denomina con frecuencia como "polietileno de baja presión" para distinguirlo claramente de polietileno producido en un procedimiento de alta presión. Las dos expresiones son conocidas en el campo de las poliolefinas. El polietileno de baja presión se puede producir en un procedimiento de polimerización operando, entre otros, en condiciones volumétricas, en suspensión, en disolución o en fase gaseosa o en cualquier combinación de las mismas. El catalizador de polimerización de olefinas es típicamente un catalizador de coordinación.

50 Más preferiblemente, la poliolefina (a) se selecciona de un homopolímero o un copolímero de etileno producido en presencia de un catalizador de coordinación o producido en un procedimiento de polimerización a alta presión, que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables.

En una primera realización de la poliolefina (a) de la composición polimérica de la invención, la poliolefina (a) es un polietileno (PE) de baja presión que soporta las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables. Dicho

PE de baja presión se selecciona preferiblemente de un copolímero de etileno de muy baja densidad (VLDPE, por sus siglas en inglés), un copolímero de etileno de baja densidad lineal (LLDPE, por sus siglas en inglés), un copolímero de etileno de densidad media (MDPE, por sus siglas en inglés) o un homopolímero o copolímero de etileno de densidad alta (HDPE, por sus siglas en inglés), que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables. Estos tipos conocidos se denominan según su área de densidad. El término VLDPE incluye en la presente memoria polietilenos que también se conocen como plastómeros y elastómeros y cubre el intervalo de densidad de desde 850 a 909 kg/m³. El LLDPE presenta una densidad de desde 909 a 930 kg/m³, preferiblemente de desde 910 a 929 kg/m³, más preferiblemente de desde 915 a 929 kg/m³. El MDPE presenta una densidad de desde 930 a 945 kg/m³, preferiblemente 931 a 945 kg/m³. El HDPE presenta una densidad de más de 945 kg/m³, preferiblemente de más de 946 kg/m³, preferiblemente de 946 a 977 kg/m³, más preferiblemente de 946 a 965 kg/m³. Más preferiblemente dicho copolímero de etileno de baja presión para la poliolefina (a) se copolimeriza con al menos un comonómero seleccionado de alfaolefina C3-20, más preferiblemente de alfa-olefina C4-12, más preferiblemente de alfa-olefina C4-8, por ej., con 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno o una mezcla de los mismos. La cantidad de comonómero o comonómeros presente en un copolímero de PE es de 0,1 a 15% en moles, típicamente 0,25 a 10% en moles.

Por otra parte, en el caso de que la poliolefina (a) sea un polímero de PE de baja presión que soporta las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, después dicho PE puede ser unimodal o multimodal con respecto a distribución de peso molecular (DPM= Mp/Mn). En general, un polímero que comprende al menos dos fracciones poliméricas, que se han producido bajo diferentes condiciones de polimerización dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedio numéricos) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se refiere como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas presentes en el polímero. Así, por ejemplo, polímero multimodal incluye polímero denominado "bimodal" que consiste en dos fracciones.

"Condiciones poliméricas" significa en la presente memoria cualquiera de los parámetros del procedimiento, alimentaciones y sistema catalítico.

El PE de baja presión unimodal se puede producir por una polimerización en una sola fase en un único reactor de una manera conocida y documentada. El PE multimodal se puede producir en un reactor de polimerización modificando las condiciones de polimerización y opcionalmente el catalizador o, y preferiblemente, en el procedimiento de polimerización multifase que se realiza en al menos dos zonas de polimerización en cascada. Las zonas de polimerización se pueden conectar en paralelo o preferiblemente las zonas de polimerización operan en modo en cascada. En el procedimiento multietapa preferido se realiza una primera etapa de polimerización en al menos una suspensión, por ej., bucle, reactor y la segunda etapa de polimerización en uno o más reactores en fase gaseosa. Un procedimiento multietapa preferible se describe en la patente europea EP517868.

Un LLDPE o MDPE como se definió anteriormente o se define a continuación es un tipo preferible de PE de baja presión para poliolefina (a), más preferiblemente un copolímero LLDPE como se definió anteriormente o se define a continuación. Dicho LLDPE puede ser unimodal o multimodal.

Las unidades que contienen grupo o grupos silano se pueden incorporar al polietileno de baja presión por injerto de o por copolimerización de etileno con un comonómero que contiene grupo o grupos silano y opcionalmente con otro u otros comonómeros, que es preferiblemente un comonómero no polar. Los grupos silano hidrolizables preferibles que soportan PE de baja presión como la poliolefina (a) son un homopolímero de etileno, copolímero de MDPE o un copolímero de LLDPE, más preferiblemente copolímero de LLDPE, en los que el grupo o los grupos silano se incorporan por injerto de un compuesto que contiene grupo o grupos silano.

El CMF₂ (2,16 kg, 190°C) del polímero de PE de baja presión que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a), es preferiblemente 0,10 a 10,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,50 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,30 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,20 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,10 g/10 min, más preferiblemente de 0,35 a 1,05 g/10 min, más preferiblemente de 0,40 a 1,05 g/10 min, más preferiblemente de 0,45 a 1,05 g/10 min, cuando se mide según ISO 1133 a 190°C y a una carga de 2,16 kg.

En una segunda realización de la poliolefina (a) de la invención, la poliolefina (a) es un polietileno que se produce en un procedimiento de polimerización a alta presión (AP) y soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables. En esta realización, el polietileno se produce preferiblemente en un procedimiento de polimerización a alta presión en presencia de un iniciador o iniciadores, más preferiblemente es un polietileno de baja densidad (LDPE) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables. Se tiene que observar que un polietileno producido en un procedimiento de alta presión (AP) se refiere en la presente memoria, en general, como LDPE y cuyo término presenta un significado conocido en el campo polimérico. Aunque el término LDPE es una abreviatura para polietileno de baja densidad, el término se entiende que no limita el intervalo de densidad, pero cubre los polietilenos de AP como LDPE con densidades baja, media y mayores. El término LDPE describe y distingue sólo la naturaleza de polietileno de AP con características típicas, tales como diferente arquitectura de ramificación, comparado con el PE producido en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas.

La poliolefina (a) según la segunda realización es la poliolefina (a) preferida de la invención y es un polietileno que

se produce por una polimerización a alta presión (AP) y que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables. En esta segunda realización preferible, dicho polímero de LDPE que soporta grupos silano hidrolizables como poliolefina (a) puede ser un homopolímero de etileno de baja densidad (referido en la presente memoria como homopolímero LDPE) o un copolímero de etileno de baja densidad (referido en la presente memoria como copolímero LDPE) con al menos un comonomero seleccionado del comonomero que contiene grupo o grupos silano, que es preferiblemente como se definió anteriormente, o a partir del otro comonomero como se mencionó anteriormente o cualquier mezcla de los mismos. El otro u otros comonomeros más de copolímero de LDPE se seleccionan preferiblemente de comonomero o comonomeros polares, comonomero o comonomeros no polares o de una mezcla de comonomero o comonomeros polares y comonomero o comonomeros no polares, como se definió anteriormente o se define a continuación. Por otra parte, dicho homopolímero de LDPE o copolímero de LDPE como dicha poliolefina (a) puede estar opcionalmente insaturado.

Como un comonomero polar, si hay en el copolímero de LDPE que soporta grupo o grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a), dicho comonomero polar se selecciona preferiblemente de un comonomero que contiene grupo o grupos hidroxilo, grupo o grupos alcoxi, grupo o grupos carbonilo, grupo o grupos carboxilo, grupo o grupos éter o grupo o grupos éster o una mezcla de los mismos. Por otra parte, el comonomero o comonomeros que contienen grupo o grupos carboxilo y/o éster son más preferibles como dicho comonomero polar. Aún más preferiblemente, el comonomero o los comonomeros polares, si hay en el copolímero de LDPE que soporta grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a), se selecciona de los grupos de acrilato(s), metacrilato(s) o acetato(s) o cualquier mezcla de los mismos, más preferiblemente el comonomero o los comonomeros polares se seleccionan del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo o una mezcla de los mismos, incluso más preferiblemente de acrilatos de alquilo C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo C₁ a C₆ o acetato de vinilo. Aún más preferiblemente, si están presentes comonomero o comonomeros polares, entonces el copolímero de LDPE que soporta grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a) es un copolímero de etileno con acrilato de alquilo C₁ a C₄, tal como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo o acetato de vinilo o cualquier mezcla de los mismos, que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables.

Como el comonomero no polar, si hay en el copolímero de LDPE que soporta grupo o grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a), dicho comonomero no polar es distinto del comonomero polar definido anteriormente. Preferiblemente, el comonomero no polar es distinto de un comonomero que contiene grupo o grupos hidroxilo, grupo o grupos alcoxi, grupo o grupos carbonilo, grupo o grupos carboxilo, grupo o grupos éter o grupo o grupos éster. Un grupo de comonomeros no polares preferibles, si hay en el copolímero de LDPE que soporta grupo o grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a), comprende, preferiblemente consiste en, comonomero o comonomeros monoinsaturados (= un doble enlace), preferiblemente olefinas, preferiblemente alfa-olefinas, más preferiblemente alfa-olefinas C₃ a C₁₀, tal como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno; comonomero o comonomeros poliinsaturados (= más de un doble enlace, tal como dieno) o cualquier mezcla de los mismos.

Si el polímero de LDPE que soporta grupo o grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a) es un copolímero de etileno con otro u otros comonomeros, entonces la cantidad del otro o de los otros comonomeros presentes en dicho polímero de LDPE es preferiblemente de 0,001 a 50% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 40% en peso, aún más preferiblemente menor que 35% en peso, aún más preferiblemente menor que 30% en peso, más preferiblemente menor que 25% en peso. Si hay, entonces el contenido en comonomero polar de la poliolefina (a) es preferiblemente al menos 0,05% en moles, preferiblemente 0,1% en moles o más, más preferiblemente 0,2% en moles o más y al menos en aplicaciones de capa de aislamiento el contenido en comonomero polar de la poliolefina (a) es preferiblemente no más de 10% en moles, preferiblemente no más de 6% en moles, preferiblemente no más de 5% en moles, más preferiblemente no más de 2,5% en moles, basado en la poliolefina (a).

En esta segunda realización preferida las unidades que contienen grupo o grupos silano se pueden incorporar al polietileno de alta presión, preferiblemente al polímero de LDPE, por injerto o por copolimerización de etileno con un comonomero que contiene grupo o grupos silano y opcionalmente con otro u otros comonomeros, más preferiblemente por copolimerización de etileno con un comonomero que contiene grupo o grupos silano. En esta segunda realización preferida, la poliolefina (a) es lo más preferiblemente un copolímero de LDPE de etileno con un comonomero que contiene grupo silano como se definió anteriormente y opcionalmente con otro u otros comonomeros.

Típicamente, y preferiblemente en aplicaciones de alambres y cables (W&C), la densidad del polímero de LDPE que soporta grupo o grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a), es mayor que 860 kg/m³. Preferiblemente, la densidad de dicho polímero de LDPE, no es mayor que 960 kg/m³ y preferiblemente es de 900 a 945 kg/m³. El CMF₂ (2,16 kg, 190°C) del polímero de LDPE que soporta grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a), es preferiblemente 0,10 a 10,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,50 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,30 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,20 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,10 g/10 min, más preferiblemente de 0,35 a 1,05 g/10 min, más preferiblemente de 0,40 a 1,05 g/10 min, más preferiblemente de 0,45 a 1,05 g/10 min, cuando se mide según ISO 1.133 a 190°C y a una carga de 2,16 kg.

De acuerdo con esto, el polímero de LDPE para la poliolefina (a) se produce preferiblemente a alta presión por

5 polimerización iniciada por radicales libres (referido como polimerización radicalica a alta presión (AP)). El reactor de AP puede ser por ej., un reactor tubular o autoclave conocido o una mezcla de los mismos, preferiblemente un reactor tubular. La polimerización de alta presión (AP) y el ajuste de las condiciones del procedimiento para adaptar además las otras propiedades de la poliolefina dependiendo de la aplicación final deseada son conocidos y se describen en la bibliografía y se pueden usar fácilmente por un experto. Las temperaturas de polimerización adecuadas oscilan hasta 400°C, preferiblemente de 80 a 350°C y presión de 70 MPa, preferiblemente 100 a 400 MPa, más preferiblemente de 100 a 350 MPa. La presión se puede medir al menos después de fase de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura se puede medir en diversos puntos durante todas las etapas.

10 La incorporación de comonomero que contiene grupo o grupos silano hidrolizables (así como otro u otros comonomeros opcionales) y el control de la alimentación de comonomero para obtener el contenido final deseado de dichas unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables se puede realizar de una manera conocida y está dentro de la destreza de un experto. De manera similar, el CMF del polímero polimerizado se puede controlar por ej., por un agente de transferencia de cadena, como se conoce en el campo.

15 Se pueden encontrar más detalles de la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización radicalica a alta presión, entre otros, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1.986), págs. 383-410 y Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2.001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R. Klimesch, D. Littmann y F.-O. Mähling págs. 7.181-7.184.

El compuesto RQ opcional y preferible (= compuesto retardador de la quemadura)

20 Se prefiere que la composición polimérica comprenda un compuesto retardador de la quemadura que puede ser cualquier compuesto que presente un efecto de evitar que tenga lugar la reticulación prematura (quemadura) antes de que se forme el cable. El compuesto RQ adecuado puede ser cualquier compuesto conocido o comercialmente disponible con dicho efecto retardador de la quemadura.

El compuesto retardador de la quemadura es preferiblemente un compuesto que contiene silicio y presenta una estructura según la fórmula (III):



en la que:

R^1 , que pueden ser iguales o diferentes si hay más de uno de dichos grupos, es un resto hidrocarbilo monofuncional, o, si $m = 2$, es un resto hidrocarbilo, bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

30 R^2 , que pueden ser iguales o diferentes si hay más de uno de dichos grupos, es un resto hidrocarbilo que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^3 , es $-R^4SiR^1_pR^2_q$, en la que

p es 0 a 3, preferiblemente 0 a 2,

q es 0 a 3, preferiblemente 1 a 3,

con la condición de que $p + q$ sea 3 y

35 R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ donde r y t son independientemente 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado de: $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-NR^1-$ o $-PR^1-$, donde R^1 y R^2 son como se definió previamente y

x es 0 a 3, y es 1 a 4, z es 0 ó 1, con la condición de que $x + y + z = 4$

y $m = 1$ ó 2.

40 El compuesto RQ más preferible se selecciona de un subgrupo de un compuesto de fórmula (III), en la que R^1 , que pueden ser iguales o diferentes si hay más de uno de dichos grupos, es un grupo alquilo, alqueno, arilalquilo, alquilarilo o arilo que contiene 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que si hay más de un grupo R^1 el número total de átomos de carbono de los grupos R^1 es a lo sumo 60.

Más preferiblemente, el compuesto RQ se selecciona de un subgrupo (IIIa) de un compuesto de fórmula (III),



en la que:

R^1 es un grupo alquilo C_6 a C_{22} lineal o ramificado o un grupo alqueno C_2 a C_{22} lineal o ramificado;

R^2 es un grupo alcoxi C_1 a C_{10} lineal o ramificado;

R^3 , es $-R^4SiR^1_pR^2_q$, en la que:

p es 0 a 3,

q es 0 a 3,

con la condición de que p + q sea 3 y

5 R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ donde r y t son independientemente 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado de -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -NR¹- o -PR¹-, donde R¹ y R² son como se definió previamente y

x es 0 a 3, y es 1 a 4, z es 0 ó 1, con la condición de que x + y + z = 4

y m = 1.

10 El compuesto RQ incluso más preferible es un compuesto de fórmula (IIIa), en la que x = 1, y = 3 y z = 0. El compuesto RQ más preferido es hexadeciltrimetoxisilano.

15 El compuesto RQ está presente preferiblemente en la composición polimérica y la cantidad del compuesto RQ es preferiblemente 0,001 a 0,2 moles/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 0,005 a 0,15 moles/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 0,01 a 0,1 moles/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 0,02 a 0,08 moles/kg de composición polimérica y lo más preferiblemente de 0,02 a 0,05 moles/kg de composición polimérica.

Uso final de la composición polimérica

20 La invención también proporciona un artículo, preferiblemente un cable que comprende una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que:

- la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

25 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación.

30 El artículo preferido es un cable para transporte de energía, que aquí también incluye alambres aislados para por ej., aparatos y automóviles, más preferiblemente un cable para transporte de energía de VB, VM o VA, incluso más preferiblemente un cable para transporte de energía de VB o VM, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende, preferiblemente que consiste en, una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que

35 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

- la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación.

40 El cable para transporte de energía preferido se selecciona de:

- un cable (A) que comprende un conductor rodeado por al menos una capa aislante que comprende, preferiblemente que consiste en, una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que

45 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

50 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación o

- un cable (B) que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden, en el que al menos una de las capas, preferiblemente al menos la capa de aislamiento, comprende, preferiblemente consiste en, una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que

5 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

10 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación.

El cable (A) es preferiblemente un cable de VB para transporte de energía o alambres destinados a por ej., aparatos y automóviles. El cable (B) es preferiblemente un cable para transporte de energía de VM o un cable de VA, más preferiblemente un cable para transporte de energía de VM.

15 El término "conductor" significa en la presente memoria anteriormente y a continuación que el conductor comprende uno o más alambres. Por otra parte, el cable puede comprender uno o más de dichos conductores. Preferiblemente, el conductor es un conductor eléctrico y comprende uno o más alambres de metal.

En el cable preferido de la invención al menos la capa de aislamiento comprende la composición polimérica de la invención.

20 La realización preferida es el cable para transporte de energía (A), que es más preferiblemente para aplicaciones de cable para transporte de energía de VB o el cable para transporte de energía (B), que es más preferiblemente para aplicaciones de cable para transporte de energía de VM, lo más preferiblemente el cable para transporte de energía (A) para aplicación de cable para transporte de energía de VB. Por otra parte, el cable preferido para transporte de energía (A) y (B) es un cable para transporte de energía AC, más preferiblemente cable (A) para transporte de energía de AC para aplicaciones de cable para transporte de energía de VB o un cable (B) para transporte de energía AC para aplicaciones de cable para transporte de energía de VM, lo más preferiblemente un cable (A) para transporte de energía AC para aplicaciones de cable para transporte de energía de VB.

30 En la realización de cable (B), la primera y la segunda composiciones semiconductoras pueden ser diferentes o idénticas y comprenden un polímero o polímeros que son preferiblemente una poliolefina o una mezcla de poliolefinas y carga conductora, preferiblemente negro de carbón. La poliolefina de la primera y la segunda composiciones semiconductoras puede ser cualquier poliolefina adecuada para una capa semiconductor, preferiblemente una poliolefina como se definió anteriormente para poliolefina (a), pero sin unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables o una poliolefina como se definió anteriormente para la poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables. En la realización de cable (B), la capa aislante y al menos una, preferiblemente las dos, de la capa semiconductor interna y la capa semiconductor externa, comprenden preferiblemente una composición polimérica de la invención. En este caso, la poliolefina (a) y/o el compuesto RQ de las composiciones poliméricas de las capas pueden ser iguales o diferentes.

40 Las capas aislantes para los cables para transporte de energía de bajo voltaje preferibles presentan, en general, un espesor de entre 0,7 y 2,3 mm, dependiendo de la sección transversal del conductor. Los alambres destinados a automóviles y aparatos pueden tener un espesor del aislamiento hasta 0,2 mm. El aislamiento del cable para transporte de energía de VM presenta típicamente un espesor por encima de 5,0 mm. Naturalmente, la capa de aislamiento de la energía de VA presenta mayores espesores dependiendo de su área de aplicación.

45 Como se sabe el cable puede comprender opcionalmente más capas, por ej., capas rodeando la capa de aislamiento o, si hay, las capas semiconductoras externas, tales como tamiz o tamices, una capa o capas con camisa, otra capa o capas protectoras o cualquier combinación de los mismos.

50 El cable de la invención es reticulado preferiblemente y se reticula preferiblemente después de la formación de al menos la capa de cable que comprende la composición polimérica de la invención. Así, se proporciona preferiblemente un cable reticulado, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende una composición polimérica reticulada de la invención. Más preferiblemente, el cable reticulado es un cable (A) reticulado o un cable (B) reticulado, como se definió anteriormente o se define a continuación, en el que al menos la capa que comprende la composición polimérica de la invención se ha reticulado usando un catalizador de condensación de silanol, que es preferiblemente un ácido sulfónico orgánico aromático, más preferiblemente un ácido sulfónico orgánico, incluso más preferiblemente $\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_x$ (II), como se definió anteriormente o se define a continuación.

55 La invención proporciona además un procedimiento para producir un cable que comprende una etapa de formación de al menos una capa del cable usando la composición polimérica como se definió anteriormente o se define a continuación.

El procedimiento preferido es un procedimiento para producir un cable de la invención como se definió anteriormente, según lo cual el procedimiento comprende la etapa de:

5 - aplicar sobre un conductor, preferiblemente por (co)extrusión, una o más capas, en el que al menos una capa comprende, preferiblemente consiste en, una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que

- la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

10 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación.

15 El término "(co)extrusión" significa en la presente memoria que en caso de dos o más capas, dichas capas se pueden extruir en etapas separadas, o al menos dos o todas esas capas se pueden coextruir en una misma etapa de extrusión, como se sabe en la técnica. El término "(co)extrusión" significa en la presente memoria también que todas o parte de la capa o las capas se forman de manera simultánea usando uno o más cabezales de extrusión. Por ejemplo, se puede usar una triple extrusión para formar tres capas. Se puede efectuar (co)extrusión en cualquier extrusor de cables convencional, por ej., un extrusor de un solo husillo o de doble husillo.

El procedimiento de cables más preferible de la invención produce:

20 (i) un cable (A), en el que el procedimiento comprende las etapas de:

- aplicar sobre un conductor, preferiblemente por (co)extrusión, al menos una capa de aislamiento que comprende, preferiblemente que consiste en, una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que

25 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

30 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según el "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación, o

(ii) un cable (B), en el que el procedimiento comprende las etapas de:

- aplicar sobre un conductor, preferiblemente por (co)extrusión, una capa semiconductor interna que comprende una primera composición semiconductor, una capa de aislamiento que comprende una composición de aislamiento y una capa semiconductor externa que comprende una segunda composición semiconductor, en ese orden,

35 en el que la composición de al menos una capa, preferiblemente al menos la composición de aislamiento de la capa de aislamiento comprende, preferiblemente consiste en, una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que:

40 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que:

- la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación.

45 Un procedimiento de producción de cables más preferible de la invención proporciona un procedimiento para producir (i) un cable (A) como se definió anteriormente, en el que el procedimiento comprende las etapas de: (a1) proporcionar y mezclar, preferiblemente mezcla de masas fundidas en un extrusor, al menos una composición de aislamiento que comprende, preferiblemente que consiste en, una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables,

50 en el que:

- la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a

continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

- 5 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según el "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación,
- (b1) aplicar al menos una mezcla de masas fundidas de la composición de aislamiento obtenida de la etapa (a1), preferiblemente por (co)extrusión, en un conductor para formar al menos una capa de aislamiento y
- (c1) opcionalmente, y preferiblemente, reticular al menos la capa de aislamiento obtenida, en presencia de un catalizador de condensación de silanol y agua o
- 10 (ii) un cable (B) como se definió anteriormente que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductor externa, en ese orden, en el que el procedimiento comprende las etapas de:
- (a1)
- 15 - proporcionar y mezclar, preferiblemente mezcla de masas fundidas en un extrusor, una primera composición semiconductor que comprende un polímero, una carga conductora, preferiblemente negro de carbón, y opcionalmente un componente o componentes adicionales para la capa semiconductor interna,
- proporcionar y mezclar, preferiblemente mezcla de masas fundidas en un extrusor, una composición de aislamiento para la capa de aislamiento,
- 20 - proporcionar y mezclar, preferiblemente mezcla de masas fundidas en un extrusor, una segunda composición semiconductor que comprende un polímero, una carga conductora, preferiblemente un negro de carbón, y opcionalmente un componente o componentes adicionales para la capa semiconductor externa;
- (b1)
- aplicar sobre un conductor, preferiblemente por coextrusión,
- 25 - una mezcla de masas fundidas de la primera composición semiconductor obtenida de la etapa (a1) para formar la capa semiconductor interna,
- una mezcla de masas fundidas de composición polimérica obtenida de la etapa (a1) para formar la capa de aislamiento y
- una mezcla de masas fundidas de la segunda composición semiconductor obtenida de la etapa (a1) para formar la capa semiconductor externa,
- 30 en el que al menos una de las capas, preferiblemente al menos la composición de aislamiento de la capa de aislamiento, comprende, preferiblemente consiste en, una composición polimérica de la invención que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en la que
- 35 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en la que
- 40 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió anteriormente o se define a continuación, o en las reivindicaciones, incluyendo las realizaciones preferidas de las mismas y
- (c1) opcionalmente, y preferiblemente, reticular al menos una de la capa semiconductor interna, capa de aislamiento o capa semiconductor externa, obtenida, preferiblemente reticular al menos la capa de aislamiento, que comprende la composición polimérica de la invención, en presencia de un catalizador de silanol y agua.
- 45 Como se sabe se aplica una mezcla de masas fundidas de la composición polimérica o componente(s) de la misma, para formar una capa. Mezcla de masas fundidas significa mezclar por encima del punto de fusión de al menos el componente o los componentes poliméricos principales de la mezcla obtenida y se realiza por ejemplo, sin limitación a, en una temperatura de, al menos 10-15°C por encima del punto de fusión o de reblandecimiento del componente o los componentes poliméricos. La etapa de mezcla (a1) se puede realizar en el extrusor de cables. La etapa de mezcla de masas fundidas puede comprender una etapa de mezcla separada en un mezclador separado, por ej.,
- 50 amasador, dispuesto en conexión y precediendo al extrusor de cables de la línea de producción de cables. La mezcla en el mezclador separado precedente se puede realizar por la mezcla con o sin calentamiento externo

(calentamiento con una fuente externa) del componente o de los componentes.

5 La composición polimérica de la invención se puede producir antes o durante el procedimiento de producción de cables. Por otra parte, la composición o composiciones poliméricas de la capa o las capas puede comprender cada una independientemente parte o todo de los componentes de la composición final, antes de proporcionarse a la etapa (a1) de mezcla (de masas fundidas) del procedimiento de producción de cables. Después del componente o los componentes restantes, si hay, se proporcionan previamente a o durante la formación de cables.

10 De acuerdo con esto, el compuesto RQ opcional y preferible se puede mezclar con la poliolefina (a), por ej., por mezcla de masas fundidas, y se peletiza la mezcla de masas fundidas obtenidas a gránulos para uso en producción de cables. Gránulos significa en la presente memoria, en general, cualquier producto polimérico que se forma de polímero hecho en reactor (obtenido directamente del reactor) por modificación post-reactor a partículas poliméricas sólidas. Los gránulos pueden ser de cualquier tamaño y conformación. Los gránulos obtenidos se usan después para producción de cables.

15 Alternativamente, la poliolefina (a) y el compuesto RQ opcional y preferible de la invención se puede proporcionar por separado a la línea de producción de cables. Por ej., el compuesto RQ opcional y preferible de la invención se puede proporcionar en una mezcla madre conocida, a la etapa de mezcla (a1) del procedimiento de producción de cables, y se combina con el componente de poliolefina (a) durante el procedimiento de producción.

Más preferiblemente, el compuesto RQ opcional y preferible se incorpora a los gránulos de la poliolefina (a). En esta realización, es más preferido que la composición polimérica de la invención se proporcione a la etapa de mezcla (a1) del procedimiento de producción de cables en una forma del producto adecuada, tal como un producto peletizado.

20 Se puede añadir todo o parte del otro u otros componentes opcionales, tales como componente o componentes poliméricos adicionales o pueden estar presentes aditivo(s) en la composición polimérica antes de proporcionar a la etapa de mezcla (a1) del procedimiento de preparación de cables, o se puede añadir por ejemplo por el fabricante del cable, durante la etapa de mezcla (a1) del procedimiento de producción de cables.

25 Si, y preferiblemente, la composición polimérica es reticulable y se reticula después de la formación del cable, entonces el catalizador de condensación de silanol, que es preferiblemente como se definió anteriormente, se puede mezclar con los componentes de la composición polimérica antes o durante la etapa de mezcla (a1) o el catalizador de condensación de silanol se pone en contacto con la composición polimérica después de formación de la capa del cable que comprende, que consiste en, la composición polimérica de la invención. Más preferiblemente, en la realización preferida, en la que al menos la capa de aislamiento comprende, preferiblemente consiste en, la composición polimérica de la invención, entonces el catalizador de condensación de silanol se incorpora a los gránulos de la composición polimérica por ej., a través de una mezcla madre de catalizador. Los gránulos obtenidos se proporcionan después a la etapa de producción de cables.

30 Como ya se mencionó, se prefiere la realización de cable (B) y al menos la capa de aislamiento comprende, preferiblemente consiste en, la composición polimérica de la invención. Por otra parte, en esta realización la poliolefina (a) y preferiblemente el compuesto RQ de la composición polimérica se combinan juntos antes de que se introduzca la composición polimérica, preferiblemente en forma de gránulo, a la línea de producción de cables.

35 En el procedimiento de producción de cables preferido el cable (A) o cable (B) para transporte de energía obtenido se reticula en la etapa (c1). La reticulación se realiza en presencia de un catalizador de condensación de silanol, que es preferiblemente un compuesto de ácido sulfónico como se definió anteriormente, y agua, también denominado como curado húmedo. El agua puede estar en forma de un líquido o vapor, o una combinación de los mismos. Normalmente, el curado húmedo se realiza en condiciones ambientales o en la denominada sauna o baño de agua a temperaturas de 70 a 100°C.

40 En esta realización preferida del procedimiento de producción de cables se produce un cable (B) reticulado para transporte de energía, en el que al menos la capa de aislamiento comprende, preferiblemente consiste en, la composición polimérica de la invención que se reticula en la etapa de reticulación (c1) y opcionalmente una o las dos de, la capa semiconductor interna y la capa semiconductor externa, preferiblemente al menos la capa semiconductor interna del cable (B), se reticula en la etapa de reticulación (c1).

También se proporciona un cable reticulado obtenible por el procedimiento.

Métodos de determinación

50 A menos que se indique de otro modo en la descripción o en la parte experimental, se usaron los siguientes métodos para la determinación de la propiedad.

% en peso: % en peso

Cantidad total significa peso, si en %, entonces 100% en peso. Por ej., la cantidad total (100% en peso) de la composición polimérica.

Caudal de masa fundida

5 El caudal de masa fundida (CMF) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. El CMF es una indicación de la aptitud para fluir, y por lo tanto la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor el caudal de masa fundida, menor la viscosidad del polímero. El CMF se determina a 190°C para polietileno. El CMF se puede determinar a diferentes cargas tal como 2,16 kg (CMF₂) o 21,6 kg (CMF₂₁).

Densidad

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

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

10 Ensayo de Cinta quemada

Se extruyeron las composiciones de ensayo en un extrusor de cintas Brabender de 19 mm con una relación longitud/diámetro de 20 con una boquilla formadora de cinta con una temperatura de fusión de 210°C. Se usó un husillo de relación de compresión 4 :1, y se ajustó el calor a 160, 180 y 210°C para las diferentes zonas del extrusor. Se usó enfriamiento con agua en la zona de alimentación. La velocidad de rotación fue 3 rad/s (30 rpm). La extrusión tuvo lugar durante 30 min. Después las cintas de 0,5 mm de espesor producidas se inspeccionaron de manera visual y se valoró la calidad de la superficie según la cantidad de geles contados, turbidez e irregularidades de la cinta. En la valoración, los números significan: 1 es bueno (la cinta no tiene geles, presenta acabado perfecto, no presenta bordes con forma irregular, aspecto delgado y transparente), 3 es aceptable que se use para producción comercial (hay una serie de geles pequeños, la cinta está algo opacificada pero aún los bordes de la cinta son perfectos) y por encima de 3 no es aceptable para uso comercial (hay una cantidad significativa de pequeños geles y o algunos más grandes > 1 mm).

Muestra de cinta para Alargamiento de fraguado en caliente: Producción de cintas de 1,7 mm de espesor para determinación de la realización de reticulación (Alargamiento de fraguado en caliente) de una composición polimérica de ensayo.

25 La muestra de cinta se preparó de una composición polimérica de ensayo que comprende un catalizador de reticulación. Las mismas condiciones en cuanto al ensayo de cinta quemada descritas anteriormente con la excepción de que los ajustes de la temperatura de las tres zonas se ajustaron a 160, 180 y 180°C. Se cambió la boquilla a una más gruesa con una abertura de 1,7 mm.

30 Muestra de cable para Alargamiento de fraguado en caliente y alargamiento a la rotura: Producción de muestra de cable para determinación de la realización de reticulación (Alargamiento de fraguado en caliente) y realización de Alargamiento a la rotura de una composición polimérica de ensayo.

35 La capa de aislamiento de la muestra de cable se preparó de una composición polimérica de ensayo que comprendía un catalizador de reticulación. Se produjeron cables que consistían en un conductor de aluminio sólido de 7 mm² y un espesor del aislamiento de 0,7 mm en extrusor Nokia-Maillefer de 60 mm a una velocidad de la tubería de 75 metros/minuto aplicando las siguientes condiciones;

Temperatura del conductor: 110°C

Temperatura del baño de enfriamiento: 23°C

Husillo del extrusor: Elise

Guía de Alambre: 3,1 mm

40 Boquilla: 4,4 mm

Perfil de temperatura: 150, 160, 170, 170, 170, 170, 170°C.

Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente

45 Se prepararon muestras de ensayo como se describe en "Métodos de determinación" en "*Tape sample for Hot set*" o "*Cable sample for Hot set*", como se proporciona en el contexto, y se usaron para determinar las propiedades de alargamiento de fraguado en caliente. Se prepararon tres muestras con extremos de mayor sección que la parte central, sacadas a lo largo de la dirección de extrusión según ISO527 5A de la cinta reticulada de 1,7+0,1 mm de espesor o capa de aislamiento reticulada gruesa, como se indica en las tablas a continuación. El ensayo de alargamiento en caliente se realizó según EN60811-2-1 (ensayo de alargamiento en caliente) midiendo la deformación térmica. Las líneas de referencia, se marcaron 20 mm aparte en las muestras con extremos de mayor sección que la parte central. Cada muestra de ensayo se fijó de manera vertical desde el extremo superior de la misma en el horno y la carga de 0,2 MPa se unió al extremo inferior de cada muestra de ensayo. Después de 15

min, 200°C en el horno se midió la distancia entre las líneas premarcadas y se calculó el porcentaje de alargamiento de fraguado en caliente, % de alargamiento. Para % de alargamiento permanente, se retiró la fuerza de tracción (peso) de las muestras de ensayo y después se recuperaron en 200°C durante 5 minutos y después se dejaron enfriar a temperatura ambiente a temperatura normal. El % de deformación remanente se calculó de la distancia entre las líneas marcadas. Se indicó el promedio de los tres ensayos.

5

Contenido (% en peso y % en moles) de comonomero polar:

El contenido en comonomero (% en peso) del comonomero polar se determinó de una manera conocida basada en determinación por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) calibrada con RMN de ¹³C como se describe en Haslam J, Willis HA, Squirrel DC. Identification and analysis of plastics, 2^a ed. London Iliffe books; 1.972. El instrumento de FTIR fue un Perkin Elmer 2000, 1 escaneo, resolución 4 cm⁻¹.

10

Para la determinación de los comonomeros, se prepararon películas con 0,1 mm de espesor. Se comparó el pico para el comonomero usado con el pico de polietileno como será evidente para un experto (por ej., el pico para acrilato de butilo a 3.450 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2.020 cm⁻¹). Se convirtió el % en peso en % en moles por cálculo basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

15

Contenido en acrilato de butilo

Se determinó el contenido en comonomero (% en peso) de una manera conocida basada en determinación por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) calibrada con RMN de ¹³C. El pico para el comonomero se comparó con el pico de polietileno (por ej., el pico para acrilato de butilo a 3.450 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2.020 cm⁻¹ y el pico para silano a 945 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2.665 cm⁻¹. La calibración con RMN de ¹³C se efectúa de una manera convencional que está documentada en la bibliografía.

20

El contenido en grupo o grupos silano hidrolizables.

La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables (Si(Y)_{3-q}) se determinó usando análisis por fluorescencia de rayos X:

25

La muestra de gránulo se presionó para una placa de 3 mm de espesor (150°C durante 2 minutos, bajo presión de 500 kPa (5 bar) y se enfrió a temperatura ambiente). Se analizó el contenido en átomo de Si por XRF dispersor de longitud de onda (Espectrómetro de rayos X Secuencial AXS S4 Pioneer suministrado por Bruker). Se presionó la muestra de gránulo para una placa de 3 mm de espesor (150°C durante 2 minutos, bajo presión de 500 kPa (5 bar) y se enfrió a temperatura ambiente).

30

En general, en el método XRF, se irradia la muestra por ondas electromagnéticas con longitudes de onda 0,01-10 nm. Los elementos presentes en la muestra emitirán después radiación de rayos X fluorescente con energías discretas que son características para cada elemento. Midiendo las intensidades de las energías emitidas, se puede realizar análisis cuantitativo. Los métodos cuantitativos se calibran con compuestos con concentraciones conocidas del elemento de interés por ej., preparadas en un mezclador Brabender.

35

Los resultados XRF muestran el contenido total (% en peso) de Si y se calculan después y se expresan en la presente memoria como contenido Mol de grupo o grupos silano hidrolizables (Si(Y)_{3-q})/kg de polímero (en la composición inventiva poliolefina (a)) según la siguiente fórmula:

$$W_{\text{silano}}/M_{\text{silano}} / (W_{\text{silano}}/M_{\text{silano}} + W_{\text{etileno}}/M_{\text{etileno}} + W_{\text{Co-monomero-1}}/M_{\text{Co-monomero-1}} + \dots W_{\text{Co-monomero-n}}/M_{\text{Co-monomero-n}})$$

En que:

40

W_{silano} = El peso en gramo del grupo o grupos silano hidrolizables (Si(Y)_{3-q})/kg de polímero (a)

M_{silano} = El peso molecular el grupo o grupos silano hidrolizables (Si(Y)_{3-q})

W_{etileno} = El peso en gramo de etileno/kg de polímero (a)

M_{etileno} = El peso molecular de etileno

$W_{\text{Co-monomero-1}}$ = El peso en gramo de comonomero-1/kg de polímero (a) si está presente

45

$M_{\text{Co-monomero-1}}$ = El peso molecular de comonomero-1 si está presente.

$W_{\text{Co-monomero-n}}$ = El peso en gramo de co-monomero-n/kg de polímero (a) si está presente.

$M_{\text{Co-monomero-n}}$ = El peso molecular de comonomero-1 si está presente.

RQ Mol/kg composición polimérica

Se pesó la cantidad de RQ añadida a la composición polimérica y se calculó la cantidad molar según la siguiente fórmula;

W_{RQ}/M_{RQ}

5 W_{RQ} =El peso en gramo de RQ añadido a un kg de la composición polimérica completa.

M_{RQ} = El peso molecular del RQ.

Determinación de alargamiento a la rotura sin un envejecimiento termooxidativo y después de envejecimiento termooxidativo opcional de muestras de cable.

10 Alargamiento a la rotura de muestras de cable sin un envejecimiento termooxidativo: El Alargamiento a la rotura de las muestras de cable extraídas de 150 mm preparadas como se describe en los "Métodos de determinación" en "Muestra de cable para alargamiento de fraguado en caliente y alargamiento a la rotura" se midió según ISO 527-1:1.993 a 23°C y 50% de humedad relativa en un modulómetro Doli-Alwetron TCT 25 a una velocidad de 250 mm/min. Se usó un extensiómetro digital con una distancia de partida de 50 mm para la determinación del alargamiento a la rotura. La distancia de partida entre las abrazaderas del modulómetro fue 115 mm. Se usó una célula de carga Newton de 1 kilo para las mediciones. Se acondicionaron las muestras durante mínimo 16 horas a 23+/-2°C y 50% de humedad relativa previamente a ensayo. El valor medio de 10 muestras se indica en la presente memoria.

Opcional: Alargamiento a la rotura después de un envejecimiento termooxidativo de muestras de cable.

20 Las muestras de cable no extraídas en envejecieron en un horno celular Elastocon a 135°C a caudal de aire de 200 cm³/hora según IEC 60811-1-2. Previamente se acondicionó el envejecimiento de 10 muestras a 70+/-2°C durante 24 horas.

Parte experimental

Los componentes y sus cantidades de las composiciones inventivas y de referencia, las condiciones de reticulación y periodo, así como los resultados de las mediciones se proporcionan en las tablas a continuación.

25 Preparación de ejemplos

Ejemplos comparativos 1 y 2

30 El polímero Ac y Bc copolímeros de etileno y viniltrimetoxisilano se produjeron en un reactor tubular como se describe a continuación para el ejemplo 2 inventivo a una temperatura máxima de 310°C y 230 MPa. Para regular el $CMF_{2,16}$ se usó propileno como agente de transferencia de cadena. Las alimentaciones de VTMS se regularon para producir copolímeros que contenían VTMS 0,14 y 0,091 moles/kg de polímero. La cantidad de las unidades de viniltrimetoxisilano, VTMS, (=unidades que contienen grupo o grupos silano), densidad y CMF_2 se proporcionan en la tabla 2.

35 Se extruyeron los copolímeros para cintas de 1,7 mm de espesor preparadas como se describe en "Métodos de determinación" (Muestra de cinta para Alargamiento de fraguado en caliente). Previamente extrusión de 5% en peso de una mezcla madre de catalizador a base de polietileno de baja densidad ($CMF_2=2$, Densidad 923 kg/m³) (CMBDBTL) que contenía 3% en peso de dilaurato de dibutilestaño como el catalizador de reticulación y 2% en peso de Irganox 1010 como estabilizante se mezcló en seco en los copolímeros de silano. La mezcla seca se impregnó con 1,5% en peso de hexadeciltrimetoxisilano (Compuesto retardador de la quemadura) dos horas previamente a extrusión para las muestras que contiene aditivo retardador de la quemadura (véase la tabla a continuación). Las cintas se reticularon en un baño de agua a 90°C durante 2, 4, 10, 16 y 20 horas, seguido por determinación de alargamiento de fraguado en caliente y alargamiento a la rotura previamente y después de envejecimiento a 135°C durante 168 horas en un horno de calentamiento al aire.

ES 2 475 142 T3

Tabla 1.

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Nombre del polímero	Copolímero A	Copolímero B
CMF _{2,16} , g/10 min	0,9	0,9
Densidad, kg/m ³	923	923
VTMS, moles/kg de polímero	0,14	0,091
Retardador de la quemadura, mol/kg de composición polimérica	0,043	0,043
Mezcla madre de catalizador	5% en peso de CMDCTL	5% en peso de CMDCTL
Alargamiento de fraguado en caliente, %		
2 h	70	102
4 h	43	58
10 h	28	40
16 h	27	32
20 h	28	30
Alargamiento a la rotura previamente a envejecimiento/después de envejecimiento, %		
2 h	392/245	422/306
4 h	329/253	374/319
10 h	282/242	349/308
16 h	266/246	337/302
20 h	251/231	308/265
Alargamiento Máximo Retenido (AMR), %		
2 h	-37	-28
4 h	-23	-15
10 h	-14	-12
16 h	-8	-11
20 h	-8	-14
Índice de cinta quemada	1	1

5 Para satisfacer el requerimiento de Alargamiento de fraguado en caliente de un aislamiento de cable explicado en líneas generales en por ej., IEC 60502-1 el alargamiento de fraguado en caliente máximo requerido debería estar por debajo de 175% y el alargamiento máximo retenido después de envejecimiento a 135°C durante 168 horas debería

5 estar por debajo de 25%. El polímero A con un contenido en VTMS mayor requiere cerca de 4 horas de tiempo de curado para satisfacer el requerimiento de alargamiento máximo retenido de especificaciones comunes sobre aislamientos de cables, a pesar de que los requerimientos de alargamiento de fraguado en caliente son con margen ya satisfecho después de 2 horas de tiempo de curado. También para el Polímero B el criterio AMR no se satisface después de 2 horas de curado a pesar de que el margen satisface el criterio de alargamiento de fraguado en caliente.

Ejemplo inventivo 2

10 Se produjo copolímero de etileno y viniltrimetoxisilano (Polímero D) en un reactor tubular de alta presión de alimentación repartida de 660 m de largo (Union Carbide tipo A-1). El diámetro de la pared interna es 32 mm. Se Añadieron Agente de Transferencia de Cadena (propileno), iniciadores (hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo (Luperox 26) y aire) y co-monómeros al sistema reactor de una manera convencional. El polímero D de copolímero de etileno y viniltrimetoxisilano se produjo en un reactor tubular a una temperatura máxima de 310°C y 230 MPa. Para regular el CMF_{2,16} se usó propileno como agente de transferencia de cadena. La alimentación de VTMS se reguló para producir copolímeros que contenían 0,072 moles de VTMS/kg de polímero. La cantidad de las unidades de viniltrimetoxisilano, VTMS, (=unidades que contienen grupo o grupos silano), densidad y CMF₂ se proporcionan en la 15 tabla 3.

20 Se prepararon 1,2 mm de muestras de cable aisladas de los polímeros producidos como se describe en los "Métodos de determinación" en "Muestra de cables para alargamiento de fraguado en caliente y alargamiento a la rotura". Previamente a extrusión 5% en peso de una mezcla madre de catalizador (CMDBSA) a base de polietileno de baja densidad (CMF₂=2, Densidad 923 kg/m³) que contenían 1,7% en peso de ácido dodecilbencenosulfónico como el catalizador de reticulación y 2% de Irganox 1010 como estabilizante se mezcló en seco en los copolímeros de silano. La mezcla seca se impregnó con 1,5% de hexadeciltrimetoxisilano (Compuesto retardador de la quemadura) dos horas previamente a extrusión.

25 Después de reticulación en condiciones ambientales (23°C, 55% de humedad relativa) se realizaron mediciones de alargamiento de fraguado en caliente así como Alargamiento a la rotura previamente y después de envejecimiento a 135°C durante 168 horas en un horno de calentamiento en aire.

Tabla 2

	Ejemplo Inventivo 2
Nombre de polímero	Copolímero D
CMF _{2,16} , g/10 min	1,0
Densidad, kg/m ³	923
VTMS, moles/kg de polímero	0,072
Retardador de quemadura, moles/kg de composición polimérica	0,043
Mezcla madre de catalizador	5% en peso de CMDBSA
Alargamiento de fraguado en caliente, %	
1 día	Rotura
2 días	198
3 días	150
5 días	126
7 días	102
10 días	78
14 días	66
21 días	59

(continuación)

	Ejemplo Inventivo 2
Nombre de polímero	Copolímero D
Alargamiento a la rotura previamente a envejecimiento/después de envejecimiento, %	
1 día	
2 días	439/358
3 días	439/361
5 días	434/313
7 días	424/342
10 días	394/340
14 días	383/349
21 días	396/337
	390/331
Alargamiento máximo retenido, %	
1 día	
2 días	-18
3 días	-18
5 días	-20
7 días	-16
10 días	-16
14 días	-17
21 días	-15
	-14
Índice de cinta quemada	1

5 Cuando el contenido en VTMS se reduce dentro del intervalo de la invención se encuentra una diferencia espectacular en alargamientos máximos retenidos y se alcanza que el límite esté por debajo de 25% para todas las condiciones de reticulación y también a valores de alargamiento de fraguado en caliente muy altos incluso el que excede del límite de especificación de 175%. Esto es una gran ventaja ya que el único factor de determinación para satisfacer las especificaciones son el alargamiento de fraguado en caliente.

Ejemplos inventivos 3 y 4

10 Los copolímeros de etileno y viniltrimetoxisilano (Polímeros E y F) se produjeron en el mismo reactor tubular como se describe en el ejemplo inventivo 2 y de manera análoga a polímero D usando una temperatura máxima de 310°C y 230 MPa. Para regular CMF_{2,16} se usó propileno como agente de transferencia de cadena. Las alimentaciones de

VTMS se regularon para producir copolímeros que contenían VTMS 0,055 y 0,047 moles/kg de polímero. La cantidad de las unidades de viniltrimetoxisilano, VTMS, (=unidades que contienen grupo o grupos silano), densidad y CMF₂ se proporcionan en la tabla 4.

- 5 Se prepararon 1,2 mm de muestras de cable aisladas de los polímeros producidos como se describe en los "Métodos de determinación" en "Muestra de cables para alargamiento de fraguado en caliente y alargamiento a la rotura". Previamente a extrusión 5% en peso de una mezcla madre de catalizador (CMDBSA) a base de polietileno de baja densidad (CMF₂=2, Densidad 923 kg/m³) que contenían 1,7% en peso de ácido dodecibencenosulfónico como el catalizador de reticulación y 2% en peso de Irganox 1010 como estabilizante se mezcló seco en los copolímeros de silano. La mezcla seca se impregnó con 1,5% en peso de hexadeciltrimetoxisilano (Compuesto retardador de la quemadura) dos horas previamente a extrusión.
- 10

Después de la reticulación en condiciones ambientales (23°C, 55% de humedad relativa) se realizaron mediciones de alargamiento de fraguado en caliente así como Alargamiento a la rotura previamente y después de envejecimiento a 135°C durante 168 horas en un horno de calentamiento en aire.

Tabla 3

	Ejemplo Inventivo 3	Ejemplo Inventivo 4
Nombre de polímero	Polímero E	Polímero F
CMF _{2,16} , g/10 min	1,0	1,0
Densidad, kg/m ³	923	923
VTMS, moles/kg de polímero	0,055	0,047
Retardador de quemadura, mol/kg de composición polimérica	0,043	0,043
Mezcla madre de catalizador	5% en peso de CMDBSA	5% en peso de CMDBSA
Alargamiento de fraguado en caliente, %		
1 día	412	Rotura
2 días	238	Rotura
3 días	189	292
5 días	162	250
7 días	138	199
10 días	116	194
14 días	104	168
21 días	84	142
Alargamiento a la rotura Previamente/Después de envejecimiento, %		
1 día	492/380	489/451
2 días	481/405	484/424
3 días	443/406	470/441
5 días	443/381	464/418

(continuación)

	Ejemplo Inventivo 3	Ejemplo Inventivo 4
Nombre de polímero	Polímero E	Polímero F
7 días	456/395	473/413
10 días	415/382	474/441
14 días	432/372	476/431
21 días	414/364	463/429
Alargamiento máximo retenido, %	-23	-8
1 día	-16	-12
2 días	-8	-6
3 días	-14	-10
5 días	-13	-13
7 días	-8	-7
10 días	-14	-9
14 días	-12	-7
21 días		
Índice de cinta quemada	1	1

También para este contenido en VTMS inferior se satisfizo el criterio de alargamiento máximo retenido en todas las condiciones de reticulación y alargamientos de fraguado en caliente.

Ejemplo inventivo 5

- 5 Para determinar el nivel de alargamiento de fraguado en caliente final, se prepararon muestras de cable como se describe en los "Métodos de determinación" en "Muestra de cable para Alargamiento de fraguado en caliente y alargamiento a la rotura" para los Polímeros A-F. Se produjo polímero C (Copolímero de etileno y viniltrimetoxisilano) de manera análoga a Polímero D, pero regulando la alimentación de VTMS para obtener el contenido en VTMS final de 0,088 moles/kg de polímero. Se reticularon las muestras de cables obtenidas en agua a 90°C durante 20 horas
- 10 seguido por determinación del alargamiento de fraguado en caliente. Todas las muestras presentan un $CMF_{2,16}$ entre 0,9-1,0.

Tabla 4

Polímero	Mezcla madre de catalizador	Contenido en Copolímero VTMS mol/kg de polímero	Alargamiento de fraguado en caliente cuando se cura en agua a 90°C durante 20 horas, %
A	5% en peso de CMDCTL	0,14	28
B	5% en peso de CMDCTL	0,091	30

(continuación)

Polímero	Mezcla madre de catalizador	Contenido en Copolímero VTMS mol/kg de polímero	Alargamiento de fraguado en caliente cuando se cura en agua a 90°C durante 20 horas,%
C	5% en peso de CMDBSA	0,088	32
D	5% en peso de CMDBSA	0,072	49
E	5% en peso de CMDBSA	0,055	79
F	5% en peso de CMDBSA	0,047	121

El contenido en VTMS se representa gráficamente frente al alargamiento de fraguado en caliente de las muestras curadas totalmente en la figura 1 a continuación.

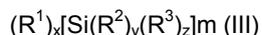
5 La Figura 1 muestra que para los copolímeros no inventivos el alargamiento de fraguado en caliente final es 30% o está por debajo y en un área donde un contenido aumentado en silano presenta muy poca influencia sobre el alargamiento de fraguado en caliente final. Los copolímeros inventivos, por otra parte, presentan todos un nivel de Alargamiento de fraguado en caliente final que excede de 30% y están en un área en que un contenido en VTMS disminuido presenta una fuerte influencia sobre el alargamiento de fraguado en caliente final. Sorprendentemente, cuando los niveles de alargamiento de fraguado en caliente final están en este intervalo, los niveles de alargamiento máximo retenido no dependen del nivel de curado y alcanzan un valor de AMR por debajo de 25% para todos los grados de reticulación.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en la que:
- 5 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en la que
- la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas.
- 10 2. La composición polimérica según la reivindicación 1, en la que la poliolefina (a) presenta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables en una cantidad de desde 0,020 a 0,077 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,027 a 0,074 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,033 a 0,073 moles/kg de poliolefina (a), preferiblemente de 0,041 a 0,072 moles/kg de poliolefina (a).
- 15 3. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición polimérica presenta dicho alargamiento de fraguado en caliente de menor que 180%, más preferiblemente de 150% o menor y lo más preferiblemente de menor que 130%.
4. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables presenta un CMF_2 de desde 0,10 a 10,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 5,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 2,0 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,50 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,30 g/10 min, preferiblemente de 0,30 a 1,20 g/10 min, cuando se mide según ISO 1133 a 190°C y a una carga de 2,16 kg.
- 20 5. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables se introducen a poliolefina (a) por copolimerización de un comonomero olefínico con un comonomero que contiene grupo silano hidrolizable o por injerto de un compuesto que contiene grupo silano hidrolizable a un polímero de poliolefina, preferiblemente por copolimerización de un comonomero olefínico con un comonomero que contiene grupo silano hidrolizable.
- 25 6. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es un polímero de propileno o un copolímero de etileno, preferiblemente un copolímero de etileno, más preferiblemente un copolímero de etileno con un comonomero que contiene grupo o grupos silano hidrolizables que se produce en la presencia de un catalizador de polimerización de olefina o un copolímero de etileno con un comonomero que contiene grupo o grupos silano hidrolizables que se produce en un procedimiento a alta presión.
- 30 7. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es un homopolímero de etileno de baja densidad (referido en la presente memoria como homopolímero de LDPE) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables o un copolímero de etileno de baja densidad (copolímero de LDPE) con al menos un comonomero y que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, preferiblemente copolímero de LDPE de etileno con comonomero que contiene al menos grupos silano y opcionalmente con otro u otros comonomeros más, que se selecciona preferiblemente de comonomero o comonomeros polares que contienen grupo o grupos carboxilo y/o éster, más preferiblemente seleccionados de los grupos de acrilato(s), metacrilato(s) o acetato(s).
- 35 40 8. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el comonomero o compuesto que contiene grupo o grupos silano hidrolizables es un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula:
- 45 $R^1SiR^2_qY_{3-q} (I)$
- en la que:
- R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi-hidrocarbilo, etilénicamente insaturado,
- cada R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo saturado, alifático,
- 50 Y que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo orgánico hidrolizable y
- q es 0, 1 ó 2.

9. Composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el compuesto retardador de la quemadura es un compuesto que contiene silicio presenta una estructura según la fórmula (III):



en la que:

R^1 , que pueden ser iguales o diferentes si hay más de uno de dichos grupos, es un resto hidrocarbilo monofuncional, o, si $m = 2$, es un resto hidrocarbilo, bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^2 , que pueden ser iguales o diferentes si hay más de uno de dichos grupos, es un resto hidrocarbilo que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^3 , es $-R^4SiR^1_pR^2_q$, en la que

p es 0 a 3, preferiblemente 0 a 2,

q es 0 a 3, preferiblemente 1 a 3,

con la condición de que $p + q$ sea 3, y

R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ donde r y t son independientemente 1 a 3, s es 0 ó 1 e Y es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado de: $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-NR^1-$ o $-PR^1-$, donde R^1 y R^2 son como se definió previamente y

x es 0 a 3, y es 1 a 4, z es 0 ó 1, con la condición de que $x + y + z = 4$

y $m = 1$ ó 2 .

10. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición polimérica comprende además un compuesto retardador de la quemadura y, preferiblemente, la cantidad del compuesto retardador de la quemadura es al menos 0,001 moles/kg de composición polimérica, preferiblemente 0,001 a 0,2 moles/kg de composición polimérica, más preferiblemente de 0,005 a 0,15 moles/kg de composición polimérica.

11. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición polimérica comprende además un catalizador de condensación de silanol, que se selecciona preferiblemente de carboxilatos de metales, tales como estaño, cinc, hierro, plomo y cobalto; de un compuesto de titanio que soporta un grupo hidrolizable para un ácido de Brönsted; de bases orgánicas; de ácidos inorgánicos y de ácidos orgánicos; más preferiblemente de carboxilatos de metales, tales como estaño, cinc, hierro, plomo y cobalto, de compuesto de titanio que soporta un grupo hidrolizable para un ácido de Brönsted como se definió anteriormente o de ácidos orgánicos. El catalizador de condensación de silanol se selecciona más preferiblemente de DBTL, DOTL, en particular DOTL; compuesto de titanio que soporta un grupo hidrolizable para un ácido de Brönsted como se definió anteriormente) o un ácido sulfónico orgánico aromático, que es preferiblemente un ácido sulfónico orgánico que comprende el elemento estructural:



en la que Ar es un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido, y si está sustituido, después preferiblemente con al menos un grupo hidrocarbilo hasta 50 átomos de carbono, y x es al menos 1 o un precursor del ácido sulfónico de fórmula (II) incluyendo un anhídrido de ácido del mismo o un ácido sulfónico de fórmula (II) que se ha proporcionado con un grupo o grupos protectores hidrolizables por ej., un grupo acetilo que se puede quitar por hidrólisis.

12. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el catalizador de condensación de silanol está presente en una cantidad de 0,00001 a 0,1 moles/kg de composición polimérica preferiblemente 0,0001 a 0,01 moles/kg de composición polimérica, más preferiblemente 0,0005 a 0,005 moles/kg de composición polimérica.

13. Un artículo que comprende una composición polimérica que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que:

- la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

- la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe

bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 previas.

- 5 14. El artículo según la reivindicación 13, que es un cable que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende una composición polimérica que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que
- la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que
 - 10 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente " usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 previas; preferiblemente un cable para transporte de energía seleccionado de:
 - 15 - un cable (A) que comprende un conductor rodeado por al menos una capa aislante que comprende una composición polimérica que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que
 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que
 - 20 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 previas o
 - 25 - un cable (B) que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en ese orden, en el que al menos una capa, preferiblemente al menos la capa de aislamiento, comprende una composición polimérica que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que
 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que
 - 30 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 previas.

35 15. Un procedimiento para producir un cable según la reivindicación 14, según lo cual el procedimiento comprende la etapa de:

 - aplicar sobre un conductor, preferiblemente por (co)extrusión, una o más capas, en el que al menos una capa comprende una composición polimérica que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que
 - 40 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que
 - la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de la reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 previas; preferiblemente un procedimiento para producir:
 - 45 (i) un cable (A), en el que el procedimiento comprende las etapas de:
 - aplicar sobre un conductor, preferiblemente por (co)extrusión, al menos una capa de aislamiento que comprende una composición polimérica que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que
 - 50 - la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a

continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

- la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 previas o

5

(ii) un cable (B), en el que el procedimiento comprende las etapas de:

- aplicar sobre un conductor, preferiblemente por (co)extrusión, una capa semiconductor interna que comprende una primera composición semiconductor, una capa de aislamiento que comprende una composición de aislamiento y una capa semiconductor externa que comprende una segunda composición semiconductor, en ese orden, en el que la composición de al menos una capa, preferiblemente al menos la composición de aislamiento de la capa de aislamiento comprende la composición polimérica que comprende una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables, en el que

10

- la cantidad de las unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables es de 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), cuando se mide según "La cantidad de grupo o grupos silano hidrolizables" como se describe a continuación bajo "Métodos de determinación", y en el que

15

- la composición polimérica presenta un alargamiento de fraguado en caliente que excede de 30%, cuando se mide según "Ensayo de alargamiento de fraguado en caliente" usando una muestra de cable reticulado como se describe bajo "Métodos de determinación" después de reticulación de la muestra en agua a 90°C durante 20 horas; como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 previas.

20

16. El procedimiento según la reivindicación 15, para producir un cable reticulado, en el que el procedimiento comprende una etapa más de:

- reticular al menos una capa obtenida que comprende la composición polimérica como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 previas, en presencia de un catalizador de condensación de silanol y agua, preferiblemente para producir:

25

(i) un cable reticulado (A), en el que el procedimiento comprende una etapa más de:

- reticular la composición de aislamiento de la capa de aislamiento obtenida del cable (A) en presencia de un catalizador de condensación de silanol y agua o

(ii) un cable reticulado (B), en el que el procedimiento comprende una etapa más de:

- reticular al menos una de, la composición de aislamiento de la capa de aislamiento, la primera composición semiconductor de la capa semiconductor interna o la segunda composición semiconductor de la capa semiconductor externa del cable (B) obtenido en presencia de un catalizador de condensación de silanol y agua; preferiblemente reticular al menos la composición de aislamiento de la capa de aislamiento del cable (B), en el que dicha composición de aislamiento comprende la composición polimérica como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 previas.

30

35

17. Un cable reticulado obtenible por el procedimiento según la reivindicación 16.

18. Un método para estabilizar propiedades mecánicas durante el almacenamiento de una composición que comprende un polímero que soporta un grupo o grupos silano, en el que una poliolefina (a) que soporta unidades que contienen grupo o grupos silano hidrolizables en una cantidad de desde 0,010 a 0,081 moles/kg de poliolefina (a), como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4-9 previas, se usa como el polímero que soporta grupo o grupos silano.

40

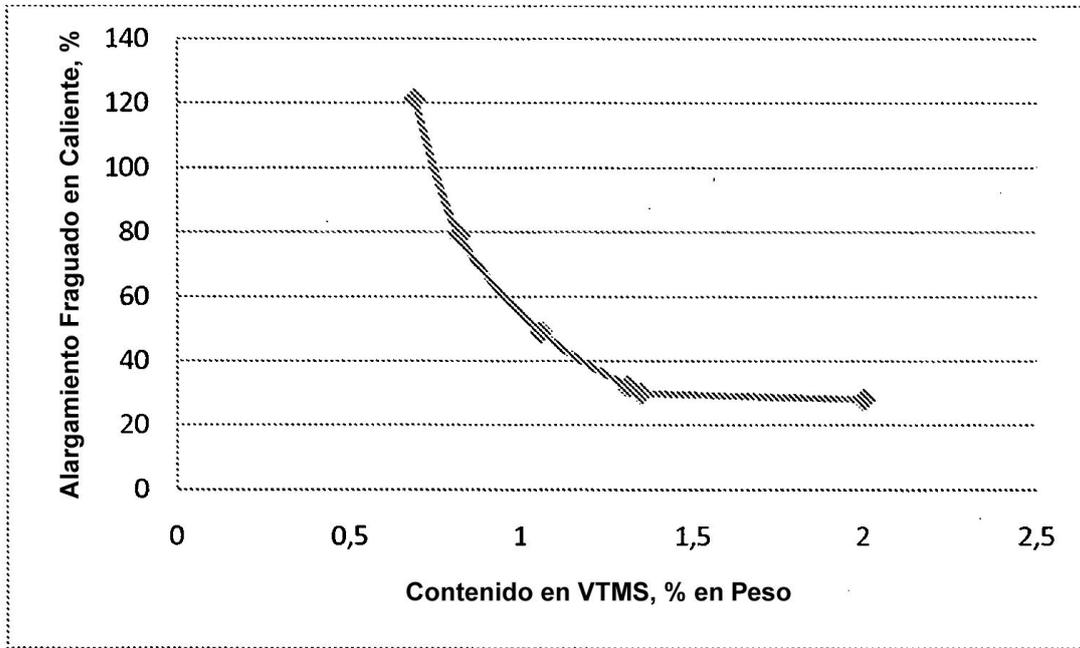


Fig 1