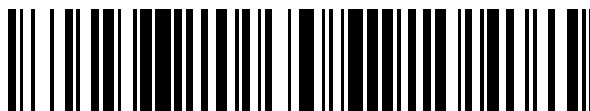


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 878**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/42** (2006.01)

**H01B 3/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12008541 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2746296**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un artículo de polietileno reticulado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.05.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TOULLEC, THIERRY;  
LAURENSEN, PAUL;  
VERHEULE, BART;  
FAGRELL, OLA y  
KARLSSON, LINUS**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 570 878 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

Procedimiento para la fabricación de un artículo de polietileno reticulado

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un artículo de polietileno reticulado y a la utilización del mismo en la producción de cables, tubos o películas.

Habitualmente, un cable o alambre de alimentación eléctrica típico comprende uno o más conductores en un núcleo de cable rodeado por una o más capas o cubiertas de aislamiento de material polimérico. Habitualmente, el núcleo es de cobre o aluminio, pero también puede ser no metálico, rodeado por una serie de capas poliméricas diferentes, cada una con una función específica, por ejemplo, una capa protectora semiconductor, una capa aislante, una capa protectora de cinta metálica y una envoltura polimérica. Cada capa puede desempeñar más de una función. Por ejemplo, a menudo los alambres o cables de baja tensión están rodeados por una sola capa polimérica que sirve como capa aislante y como cubierta externa, mientras que los alambres y cables de tensión entre media y extraalta a menudo están rodeados, como mínimo, por una capa de aislamiento y una capa de cubierta separadas.

Normalmente, la capa aislante y las capas semiconductoras consisten en una composición polimérica que comprende una poliolefina reticulada. La reticulación contribuye sustancialmente a mejorar las propiedades del polímero, tales como su resistencia mecánica, química, a la abrasión y térmica.

La reticulación se puede llevar a cabo mediante la adición a la composición polimérica de agentes formadores de radicales libres, tales como peróxidos, antes de la extrusión del cable o durante la misma. También se conoce la reticulación de poliolefinas, tales como polietileno, mediante la introducción en el polímero de grupos reticulables, tales como grupos silano hidrolizables. Por consiguiente, una clase de materiales utilizados con frecuencia para las capas aislantes o semiconductoras de los cables son las composiciones copoliméricas reticulables a través de grupos silano.

Actualmente, se utilizan tres tecnologías principales para la producción de este tipo de materiales: el proceso Monosil (US3646155), el proceso EVS (EP193317) y el proceso Sioplas (US4117195).

En el proceso Monosil, se injertan grupos silano en la cadena polimérica de polietileno con peróxido en una extrusora de cables. Habitualmente, el peróxido, el silano, los aditivos y el catalizador de reticulación se bombean directamente a la extrusora o se mezclan justo antes de suministrarse a la misma. En la extrusora, el peróxido se descompone en radicales, que inician el injerto de los grupos silano en la cadena polimérica. El producto final es una composición homogénea de una sola fase, en la que el catalizador y los aditivos están distribuidos uniformemente en el polímero injertado con silano.

Sin embargo, este proceso tiene diversas desventajas: requiere un proceso de mezcla reactiva en combinación con la extrusión del cable, y el sistema es un equilibrio de todos los componentes que puede verse alterado fácilmente. Debido a dicha mezcla reactiva, se forman inherentemente quemaduras, lo que significa que los ciclos de producción deben ser cortos y que es necesario llevar a cabo regularmente un lavado de la extrusora. El polímero se reticula en la extrusora y el lavado resulta muy trabajoso. Las paradas cortas, además, obstruyen la extrusora con el polímero reticulado y el cambio de herramientas requiere un lavado completo de la extrusora de cables.

Por consiguiente, el proceso Monosil es complejo, da lugar a un nivel elevado de desechos (3-4%) durante el arranque y los cambios de herramientas, y presenta ciclos de producción cortos, paradas largas para el lavado y tasas de producción bajas. Además, normalmente, la mezcla líquida de peróxido, silano, aditivos y catalizador de reticulación es costosa, ya que se prepara de antemano para optimizar la reacción de injerto y, al mismo tiempo, reducir las reacciones de reticulación no deseables que pueden tener lugar ya en la extrusora. Generalmente, se requiere una secadora antes de la extrusora para presecar el polímero de polietileno como acondicionamiento óptimo.

En la tecnología EVS, la adición de silanos a la cadena polimérica se lleva a cabo en un reactor de alta presión. Se añade una mezcla madre de poliolefina, aditivos y catalizador de condensación de silanol, y se mezcla en seco con los granulos de polietileno preformados justo antes de entrar en una extrusora de cables. En la extrusora, la mezcla se funde para formar una composición final de dos fases. Una fase comprende los aditivos y el catalizador, y la otra, el polímero de silano.

La mezcla madre, en la que el catalizador y, opcionalmente, otros aditivos están contenidos en un polímero, por ejemplo, una matriz de poliolefina en forma concentrada, se encuentra habitualmente en forma de granulos. Generalmente, el polímero de matriz es una poliolefina, por ejemplo, polietileno de baja densidad, o copolímero de polietileno y acrilato de metilo, etilo o butilo, y mezclas de los mismos.

La desventaja del proceso EVS es que las mezclas madre añaden complejidad debido a una etapa adicional de mezcla. Además, se alcanza un menor grado de homogeneidad debido a las dos fases. La mezcla madre tiene una carga elevada de aditivos, tales como catalizador de condensación, lubricante, agente de secado y antioxidante.

Esto provoca problemas debido a la exudación de los aditivos a la superficie de los gránulos, lo que afecta a la estabilidad de almacenamiento, la capacidad de procesamiento y la homogeneización de la masa fundida.

5 En el proceso Sioplas, se injertan grupos silano en la cadena polimérica de polietileno con peróxido en una mezcladora o una extrusora. Se añade una mezcla madre de aditivos y catalizador de condensación de silanol y se mezcla en seco con el polímero preformado justo antes de entrar en una extrusora de cables. En esta segunda extrusora, la mezcla se funde para formar una composición final de dos fases. Por consiguiente, el proceso Sioplas comprende una extrusión reactiva, así como la utilización de una mezcla madre, lo que da lugar a un proceso complejo que requiere muchas etapas de procesamiento. También en este caso es necesaria una secadora para presecar el polímero de polietileno y la mezcla madre antes de la mezcladora o extrusora como acondicionamiento óptimo.

15 En los procesos descritos anteriormente, también pueden añadirse otros tipos de mezclas madre, por ejemplo, mezclas madre de colorante, mezclas madre de pirorretardante, mezclas madre de UV u otras mezclas madre de aditivos.

20 La presente invención da a conocer un procedimiento sencillo y económico para producir artículos de polietileno reticulado con silano de alta calidad. Según dicho procedimiento, se añade un líquido que comprende un catalizador de condensación de silanol a un copolímero de polietileno preformado, estable, reticulable, que contiene grupos silano.

25 El procedimiento de la presente invención no tiene extrusión reactiva, que es la principal debilidad de los procesos Monosil, y no requiere mezcla madre, lo que permite una gran simplificación y una mejora de la homogeneidad con respecto a los procesos EVS y Sioplas. Se elimina la necesidad de presecado de las mezclas madre de catalizador.

30 Otra ventaja de la presente invención es que permite una fácil distribución del catalizador de condensación de silanol en el copolímero de polietileno que contiene grupos silano. A diferencia de los procesos EVS y Sioplas, no es necesario que el copolímero de polietileno que contiene grupos silano y la mezcla madre se fundan y se mezclen homogéneamente, ni tampoco utilizar extrusoras muy largas, como en el proceso Monosil.

35 En particular, en el proceso Monosil, en el que el silano y el peróxido generalmente empapan los gránulos de polímero, se requieren extrusoras especialmente largas para la distribución de los aditivos, la homogeneización de la masa fundida y la reacción de injerto. Sólo se obtiene un compuesto injertado homogéneo con una extrusora con una relación longitud/diámetro (L/D) típicamente de 30 o mayor. El valor de L/D es una medida de la potencia de mezclado de las extrusoras.

40 En el proceso Sioplas, los grupos silano se injertan en polietileno. La mezcla madre se mezcla en seco, se funde dando un sistema de dos fases, se mezcla en fusión y se homogeneiza en la extrusora de cables. En este proceso, la relación L/D es típicamente de 20 o mayor.

45 El procedimiento de la presente invención permite la utilización de extrusoras convencionales y la reutilización de las extrusoras existentes, utilizadas en otras tecnologías, para producir la composición de polietileno, según el procedimiento de la presente invención. En particular, en el procedimiento de la presente invención, la extrusora puede tener un valor de L/D de 16 o mayor.

Otra ventaja de la presente invención es que en la composición final no hay soporte para la mezcla madre. El soporte no tiene grupos silano y habitualmente añadirá un 5% en peso de polímero no reticulable, lo que significa que el 5% en peso del polímero no se reticulará nunca.

50 Por consiguiente, la presente invención da a conocer un procedimiento para preparar un artículo de polietileno reticulado, que comprende:

(A) suministrar una mezcla que comprende un copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano y, como mínimo, un aditivo a una extrusora,

(B) suministrar un líquido que comprende un catalizador de condensación de silanol a dicha extrusora para formar una mezcla con la mezcla anterior,

(C) extruir dicha mezcla para formar el artículo, y

(D) reticular dicho artículo.

65 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "líquido" se refiere a un fluido incompresible presente en la extrusora, es decir, líquido a 100°C, o preferentemente a 50°C, o de la forma más preferente a temperatura ambiente (23°C).

Según una realización, la mezcla y el líquido se suministran a la extrusora por separado.

Según otra realización, la mezcla y el líquido se premezclan antes de entrar en la extrusora.

5 Preferentemente, el procedimiento no contiene peróxido.

Más preferentemente, el, como mínimo uno, aditivo es un antioxidante o un retardante de carbonización, preferentemente, un retardante de carbonización que contiene silano.

10 Aún más preferentemente, la mezcla comprende todos los aditivos de la composición a formar, excepto el catalizador de condensación de silanol y, opcionalmente, el agente de secado. Así, el líquido comprende, preferentemente, el catalizador de condensación de silanol y, opcionalmente, el agente de secado.

15 Según una realización preferente, el líquido comprende un catalizador de condensación de silanol y un agente de secado, y preferentemente consiste en un catalizador de condensación de silanol y un agente de secado.

20 Según otra realización preferente, la mezcla comprende un copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano, un antioxidante y un retardante de carbonización, y preferentemente consiste en los mismos; y el líquido comprende un catalizador de condensación de silanol y un agente de secado, y preferentemente consiste en los mismos.

Según realizaciones particularmente preferentes, el copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano es un copolímero de etileno y un trialcóxivinilsilano o viniltrimetoxisilano.

25 El copolímero de polietileno que contiene grupos silano puede ser injertado o preparado en reactor. El copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano se forma, preferentemente, en un reactor de alta presión.

30 El catalizador de condensación de silanol puede ser un ácido o una base. Preferentemente, el catalizador de condensación de silanol es un ácido de Lewis o de Brønsted, tal como el ácido sulfónico, y más preferentemente, el catalizador de condensación de silanol es un ácido de Lewis que contiene un metal, y aún más preferentemente, el catalizador de condensación de silanol es laurato de dioctilestaño (DOTL) o dilaurato de dibutilestaño (DBTL) o acetilacetato de circonio.

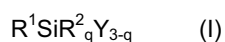
35 En otra realización de la presente invención, el catalizador de condensación es un ácido sulfónico, preferentemente, el ácido dodecibencilsulfónico (DBSA). Si se utiliza un ácido sulfónico, preferentemente no contiene agua. Esto puede alcanzarse, por ejemplo, mediante un agente de secado, preferentemente, un agente de secado que contiene silano, o preparando un anhídrido del ácido.

40 La presente invención también se refiere a la utilización del procedimiento de la presente invención en la producción de cables, tubos o películas, preferentemente cables.

El procedimiento de la presente invención comprende suministrar a una extrusora una mezcla, que comprende un copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano, y, como mínimo, un aditivo.

45 El polietileno reticulable que contiene grupos silano presente en la mezcla es un copolímero derivado de etileno, o esencialmente de etileno y unidades comonoméricas etilénicamente insaturadas que contienen grupos silano. El término "esencialmente" significa que el copolímero puede ser derivado de hasta el 30% en peso de monómeros copolimerizables distintos del etileno y las unidades comonoméricas etilénicamente insaturadas que contienen grupos silano. Entre los ejemplos de dichos monómeros opcionales se incluyen  $\alpha$ -olefinas, tales como propileno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno; ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo y butirato de vinilo; derivados insaturados de ácidos orgánicos, tales como acrilato de metilo y metacrilato de metilo; monómeros aromáticos insaturados, tales como estireno y  $\alpha$ -metilestireno; y éteres de vinilo, tales como vinilmetiléter y vinilfeniléter. Estos monómeros opcionales pueden estar presentes en el copolímero de etileno en cualquier forma, por ejemplo, en forma de injerto, en forma aleatoria o en forma de bloque.

55 Preferentemente, las unidades comonoméricas que contienen grupos silano están representadas por la fórmula:

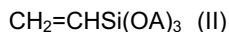


60 En la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado,  $R^2$  es un grupo hidrocarbilo alifático saturado, Y, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable, y q es 0, 1 ó 2.

65 Entre los ejemplos de unidades comonoméricas que comprenden grupos silano se encuentran aquellas en las que  $R^1$  es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxipropilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi,

acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilamino o arilamino; y  $R^2$ , si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Una unidad comonomérica preferente que contiene grupos silano está representada por la fórmula:



en la que A es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Las unidades comonoméricas que contienen grupos silano más preferentes son viniltrimetoxisilano, vinil-bis-metoxietoxisilano, viniltrietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltriethoxisilano y viniltriacetoxisilano.

El copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano se puede preparar de acuerdo con cualquiera de los métodos conocidos, tales como polimerización por radicales a alta presión o injerto. Preferentemente, el copolímero se forma en un reactor de alta presión.

El etileno y las unidades comonoméricas insaturadas que contienen grupos silano se copolimerizan en cualesquiera condiciones, siempre que tenga lugar la copolimerización de los dos monómeros. Preferentemente, los monómeros se copolimerizan a una presión comprendida entre 500 kg/cm<sup>2</sup> y 4.000 kg/cm<sup>2</sup>, preferentemente entre 1.000 kg/cm<sup>2</sup> y 4.000 kg/cm<sup>2</sup>, y a una temperatura comprendida entre 100°C y 400°C, preferentemente entre 150°C y 350°C, en presencia de un iniciador de polimerización por radicales, opcionalmente junto con hasta aproximadamente el 30% en peso de un comonomero y un agente o agentes de transferencia de cadena.

Normalmente, los monómeros se comprimen en diversas etapas hasta la presión deseada antes de su introducción en el reactor. Habitualmente, la polimerización se lleva a cabo de modo continuo en un autoclave o un reactor tubular. Generalmente, la conversión de los monómeros es mayor en un reactor tubular que en un autoclave. Además, mediante la polimerización en un reactor tubular, se pueden obtener (co)polímeros de etileno con una estructura de ramificación muy adecuada para su reticulación. Los reactores tubulares son reactores de alimentación única o de alimentación múltiple, incluidos los reactores de alimentación dividida. En un reactor tubular de alimentación única (también denominado reactor de alimentación frontal), el flujo total de monómeros se suministra a la entrada de la primera zona de reacción. En un reactor tubular de alimentación múltiple, los monómeros se introducen en el reactor en diversos puntos a lo largo del mismo. En un reactor de alimentación dividida, la mezcla de monómero comprimida se divide en diversos flujos, que se suministran al reactor en diferentes puntos del mismo.

La reacción se inicia mediante la inyección del iniciador de radicales. La mezcla de reacción se enfría después del primer pico de reacción y se añade iniciador adicional para iniciar una segunda zona de reacción. El número de puntos de inyección de iniciador determina el número de zonas de reacción. Habitualmente, un reactor tubular para la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización por radicales a alta presión comprende de dos a cinco zonas de reacción en total.

Pueden encontrarse más detalles de la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización por radicales a alta presión en la Enciclopedia de ciencia y tecnología de polímeros ("Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"), vol. 6 (1986), págs. 383-410.

En la copolimerización del polietileno y las unidades comonoméricas que contienen grupos silano, se puede utilizar cualquier iniciador de polimerización por radicales, comonomeros y agentes de transferencia de cadena utilizados convencionalmente en la homopolimerización del etileno o la copolimerización de etileno con otros monómeros.

Entre los ejemplos de iniciadores de la polimerización por radicales se incluyen (a) peróxidos orgánicos, tales como peróxido de lauroilo, peróxido de dipropionilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de t-butilo y peroxiisobutirato de t-butilo; (b) oxígeno molecular; y (c) compuestos azoicos, tales como azobisisobutironitrilo y azoisobutilvaleronitrilo.

Entre los ejemplos del agente de transferencia de cadena se incluyen (a) hidrocarburos parafínicos, tales como metano, etano, propano, butano y pentano; (b)  $\alpha$ -olefinas, tales como propileno, 1-buteno y 1-hexeno; (c) aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído y n-butilaldehído; (d) cetonas, tales como acetona, metiletilcetona y ciclohexanona; (e) hidrocarburos aromáticos; y (f) hidrocarburos clorados.

El copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano utilizado en el procedimiento de la presente invención contiene entre el 0,1% y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,3% y el 3% en peso, y más preferentemente entre el 0,5% y el 2% en peso de unidades comonoméricas insaturadas que contienen grupos silano.

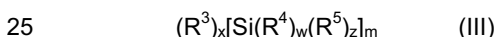
La mezcla que comprende el copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano comprende además, como mínimo, un aditivo.

5 Son aditivos para polímeros convencionales, por ejemplo, los antioxidantes, los estabilizantes, por ejemplo los retardantes de arborescencia higroscópica, los agentes de secado, los retardantes de carbonización, los lubricantes, los agentes colorantes y los agentes espumantes. La cantidad total de aditivos en la mezcla puede variar entre el 0,3% y el 10% en peso, preferentemente entre el 1% y el 7% en peso, más preferentemente entre el 1% y el 5% en peso. Además, se pueden añadir al sistema entre el 10% y el 70% en peso de sustancia o sustancias de carga. Son sustancias de carga típicas los retardantes de llama, tales como el trihidrato de aluminio y similares, o las sustancias de carga semiconductoras, tales como el negro de humo. Otras sustancias de carga habituales son, por ejemplo, la tiza, el talco y la mica.

Preferentemente, el, como mínimo uno, aditivo de la mezcla es un antioxidante o un retardante de carbonización.

15 Preferentemente, un antioxidante comprende un grupo fenol estéricamente impedido o grupos alifáticos sulfurados. Dichos compuestos se dan a conocer en el documento EP 1 254 923 como antioxidantes particularmente adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables. Se dan a conocer otros antioxidantes preferentes en el documento WO2005/003199. Preferentemente, el antioxidante está presente en la mezcla en una cantidad comprendida entre el 0,01% y el 3% en peso, más preferentemente entre el 0,05% y el 2% en peso, y de la forma más preferente entre el 0,08% y el 1,5% en peso.

Preferentemente, el retardante de carbonización es un retardante de carbonización que contiene silano. Más preferentemente, el retardante de carbonización está representado por la fórmula (III):



En la que  $R^3$ , que puede ser igual o diferente si está presente más de un grupo de este tipo, es un resto hidrocarbilo monofuncional, o, si  $m = 2$ , es un resto hidrocarbilo bifuncional, que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;  $R^4$ , que puede ser igual o diferente si está presente más de un grupo de este tipo, es un resto hidrocarbilo que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;  $R^5$  es  $-R^6SiR^pRR^4_n$ , donde  $p$  está comprendido entre 0 y 3, preferentemente entre 0 y 2,  $n$  está comprendido entre 0 y 3, preferentemente entre 1 y 3, con la condición de que  $p + n$  sea 3, y  $R^6$  es  $-(CH_2)_rL_s(CH_2)_t-$ , donde  $r$  y  $t$  están comprendidos, independientemente, entre 1 y 3,  $s$  es 0 ó 1 y  $L$  es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado entre  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^3-$  o  $-PR^3$ , donde  $R^3$  y  $R^4$  son tal como se han definido anteriormente; y  $x$  está comprendido entre 0 y 3,  $w$  está comprendido entre 1 y 4,  $z$  es 0 ó 1, con la condición de que  $x + w + z = 4$ ; y  $m = 1$  ó 2.

Preferentemente, en la fórmula (III),  $R^4$ , que puede ser igual o diferente si está presente más de un grupo de este tipo, es un grupo alcoxi, ariloxi, alquilariloxi o arilalquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, con la condición de que, si está presente más de un grupo  $R^4$ , el número total de átomos de carbono en los restos alquilo de los grupos  $R^4$  es, como máximo, 40. Más preferentemente, los grupos  $R^4$ , que pueden ser iguales o diferentes si está presente más de un grupo de este tipo, son un alcoxi C1 a C10 lineal o ramificado, aún más preferentemente un alcoxi C1 a C8, aún más preferentemente un alcoxi C1 a C4, y de la forma más preferente un grupo metoxi, etoxi, propoxi o 1-butoxi. Los restos alquilo de  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser lineales o ramificados.  $R^3$  y  $R^4$  pueden comprender sustituyentes de heteroátomos, pero, preferentemente,  $R^3$  y  $R^4$  no presentan ningún sustituyente de heteroátomo. Preferentemente, en la fórmula (III),  $x = 1$ . Además, preferentemente, en la fórmula (III),  $w = 3$ . Además, preferentemente, en la fórmula (III),  $z = 0$ . Por último, preferentemente, en la fórmula (III),  $m = 1$ .

En una realización particularmente preferente, el retardante de carbonización comprende hexadeciltrimetoxisilano, más preferentemente consiste en el mismo.

Preferentemente, el retardante de carbonización se incluye en la mezcla. Preferentemente, el retardante de carbonización está presente en la mezcla en una cantidad comprendida entre el 0,05% en peso y el 5% en peso, más preferentemente entre el 0,2% en peso y el 1% en peso.

55 Un agente de secado reduce el agua libre. Preferentemente, el agente de secado es un agente de secado que contiene silano. Más preferentemente, el agente de secado es viniltrimetoxisilano (VTMS) o viniltriétoxisilano (VTES). De la forma más preferente, el agente de secado es VTES. Otro agente de secado preferente es un anhídrido. Aunque el agente de secado puede estar incluido en la mezcla, preferentemente está comprendido en el líquido que comprende el catalizador de condensación de silanol.

60 El agente de secado también se puede añadir junto con la mezcla y el líquido en un premezclador anterior a la extrusora o bombearse por separado a la misma.

65 El agente de secado está presente en el líquido que comprende el catalizador de condensación de silanol en una cantidad lo suficientemente grande para que el catalizador de condensación de silanol se mantenga sin agua. Habitualmente, el agente de secado está presente en la mezcla (mezcla y líquido) en una cantidad comprendida

entre el 0,001% y el 1% en peso, más preferentemente entre el 0,005% y el 0,5% en peso, y de la forma más preferente entre el 0,01% y el 0,25% en peso.

5 Según una realización preferente, la mezcla comprende todos los aditivos de la composición a formar, excepto el catalizador de condensación de silanol.

Según otra realización preferente, la mezcla comprende un copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano, un antioxidante y un retardante de carbonización, y preferentemente consiste en los mismos.

10 La mezcla del copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano y el, como mínimo uno, aditivo se forma antes de ser suministrada a la extrusora, en la que se añade el líquido.

Preferentemente, el, como mínimo uno, aditivo se añade a la masa fundida de copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano en un aparato de mezclado. Preferentemente, la mezcla se convierte en gránulos.

15 Según el procedimiento de la presente invención, la mezcla que comprende el copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano, y, como mínimo, un aditivo, se introduce en una extrusora. Con el fin de poder reticular la mezcla posteriormente, se introduce un líquido que comprende un catalizador de condensación de silanol en dicha extrusora para que se mezcle con dicha mezcla.

20 Según una realización, la mezcla y el líquido se suministran a la extrusora por separado. Según otra realización, la mezcla y el líquido se premezclan antes de entrar en la extrusora.

25 La extrusora puede ser cualquier extrusora utilizada en la técnica. Sin embargo, preferentemente, la extrusora tiene una relación L/D de 16 o mayor. Preferentemente, según el procedimiento de la presente invención, el copolímero de polietileno reticulable que contiene grupos silano y, como mínimo, un aditivo, se sumerge en el líquido que comprende el catalizador de condensación dentro de la extrusora. Se añade una menor cantidad de líquidos que en el proceso Monosil. Esto permite utilizar extrusoras con una relación L/D de 16 o mayor.

30 Según una realización de la presente invención, la extrusora del procedimiento tiene una relación L/D menor de 20, preferentemente igual a 18 o menor de 18.

35 Generalmente, el catalizador de condensación de silanol utilizado en el líquido de la presente invención se selecciona entre los compuestos que pueden utilizarse convencionalmente como catalizador para acelerar la condensación por deshidratación entre los grupos silanol.

40 El catalizador de condensación de silanol puede ser un ácido o una base. Preferentemente, el catalizador de condensación de silanol es un ácido de Lewis o de Brønsted, tal como el ácido sulfónico, y más preferentemente, el catalizador de condensación de silanol es un ácido de Lewis que contiene un metal, más preferentemente, el catalizador de condensación de silanol es laurato de dioctilestaño (DOTL) o dilaurato de dibutilestaño (DBTL) o acetilacetato de circonio o ácido dodecibencilsulfónico (DBSA).

45 De la forma más preferente, el catalizador de condensación de silanol es laurato de dioctilestaño (DOTL) o ácido dodecibencilsulfónico (DBSA).

50 Además, el líquido que debe suministrarse a la extrusora puede comprender ingredientes adicionales, tales como, por ejemplo, antioxidantes y otros aditivos para polímeros convencionales, tales como estabilizadores, por ejemplo, retardantes de la arborescencia higroscópica, agentes de secado, retardantes de carbonización, lubricantes, agentes colorantes y agentes espumantes, tal como se ha definido anteriormente. Preferentemente, el líquido no comprende peróxidos.

Según una realización preferente, el líquido consiste en un catalizador de condensación de silanol.

55 Según otra realización preferente, el líquido comprende un catalizador de condensación de silanol y un agente de secado, y preferentemente consiste en un catalizador de condensación de silanol y un agente de secado.

60 La cantidad preferente de catalizador de condensación de silanol está comprendida entre el 0,0001% y el 6% en peso, más preferentemente entre el 0,001% y el 2% en peso, y de la forma más preferente entre el 0,02% y el 0,5% en peso de la mezcla entre la mezcla y el líquido. La cantidad efectiva de catalizador depende del peso molecular del catalizador utilizado. Así, se requiere una cantidad menor de un catalizador con un peso molecular bajo que de un catalizador con un peso molecular alto.

65 A continuación, la mezcla entre la mezcla y el líquido se extruye para formar un artículo, preferentemente un cable, un tubo o una película, preferentemente un cable.

5 Los cables pueden ser cables de comunicación o, más preferentemente, cables eléctricos o de alimentación. Las composiciones se pueden extruir alrededor de un alambre o cable para formar una capa de aislamiento o cubierta, o pueden utilizarse como compuestos de integración. Según una realización preferente, el cable es un cable de baja tensión, preferentemente por debajo de 1.000 V. Habitualmente, el cable se produce por coextrusión de las diferentes capas sobre el núcleo conductor.

10 A continuación, el artículo se reticula, preferentemente mediante curado por humedad, en el que los grupos silano se hidrolizan por acción de agua o vapor. El curado por humedad se lleva a cabo, preferentemente, en una sauna o baño de agua a temperaturas comprendidas entre 70°C y 100°C, o en condiciones ambientales.

### 10 **Métodos de ensayo**

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

#### (a) Índice de fluidez

20 El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133. El MFR se mide con una carga de 21,6 kg a 190°C y/o con una carga de 2,16 kg a 130°C.

#### (b) Densidad

25 La densidad del polímero se mide según la norma ISO 1183/D.

#### (c) Alargamiento en caliente

30 Preparación de la cinta: las mezclas se extruyen a 190°C. A continuación, se lleva a cabo una reticulación en un baño de agua a una temperatura de 90°C durante 24 horas. Posteriormente, las muestras se colocan en un ambiente constante ajustado a 24°C y una humedad del 50% durante 24 horas. Luego se cortan cintas de la longitud deseada.

35 Las cintas descritas anteriormente se utilizan para determinar las propiedades de alargamiento en caliente. Se preparan según la norma ISO 527-5A tres muestras de esferas fusionadas ("dumbbell") tomadas a lo largo de la dirección de extrusión a partir de la cinta reticulada con un grosor de 1,8 +/- 0,1 mm. Los ensayos de alargamiento en caliente se llevan a cabo según la norma EN60811-2-1 (ensayo de alargamiento en caliente), midiendo la deformación térmica.

40 Las líneas de referencia están marcadas a 20 mm de distancia en las esferas fusionadas. Cada muestra de ensayo se fija verticalmente desde su extremo superior en el horno y la carga de 0,2 MPa se fija al extremo inferior de cada muestra de ensayo. Tras 15 minutos a 200°C en el horno, se mide la distancia entre las líneas previamente marcadas y se calcula el porcentaje de alargamiento en caliente, % de alargamiento. Para el % de deformación permanente, se elimina la fuerza de tracción (peso) de las muestras de ensayo y, a continuación, se recuperan a 45 200°C durante 5 minutos y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

El % de deformación permanente indicado en la tabla 3 se calcula a partir de la distancia entre las líneas marcadas. Se indica el promedio de los tres ensayos.

#### 50 (d) Análisis de la superficie de la cinta

Las cintas se someten a inspección visual cuando se alcanzan las condiciones de extrusión estables, habitualmente después de 20 minutos. Para simular el tiempo de cambio de herramientas, la extrusora se detiene y, tras 5 minutos de parada, las cintas se inspeccionan visualmente. Luego, la extrusora se reinicia y tras 30 minutos se detiene y las 55 cintas se inspeccionan visualmente. Se miden el número de geles por cm<sup>2</sup> y el diámetro estimado.

#### (e) Facilidad de lavado

60 La facilidad de lavado se basa en la percepción de una persona experta en la materia tras la apertura de la extrusora en comparación con el lavado rutinario en la extrusión convencional de LDPE.

#### (f) Contenido (% en moles) de grupo o grupos silano hidrolizables por análisis de fluorescencia de rayos X:

65 La muestra de gránulos se comprime hasta obtener una placa con un grosor de 3 mm (150°C durante 2 minutos a una presión de 5 bar y enfriamiento a temperatura ambiente). El contenido de átomos de Si se analiza por



fluorescencia de rayos X (FRX) dispersiva de longitud de onda (espectrómetro de rayos X AXS S4 Pioneer Sequential, suministrado por Bruker).

En general, en el método XRF, la muestra se irradia mediante ondas electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas entre 0,01 nm y 10 nm. Los elementos presentes en la muestra emiten radiaciones de rayos X fluorescentes con energías discretas que son características para cada elemento. Mediante la medición de las intensidades de las energías emitidas, se puede llevar a cabo un análisis cuantitativo. Los métodos cuantitativos se calibran con compuestos con concentraciones conocidas del elemento de interés, por ejemplo, preparados en un mezclador Brabender.

Los resultados de la XRF muestran el contenido total (% en peso) de Si, y, a continuación, se calculan como % en peso de grupos reticulables que contienen silicio, por ejemplo  $R^1SiR^2_qY_{3-q}$ .

### Ejemplos

A continuación, se describe la presente invención con más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos de la invención y ejemplos de referencia.

#### Ejemplos de la invención 1 a 6

Las composiciones poliméricas de los ejemplos de la invención se indican en la tabla 1.

La mezcla utilizada en todos los ejemplos es un copolímero de etileno y vinilsilano (EVS) granulado preparado en reactor, e incluye viniltrimetoxisilano (VTMS) como aditivo. La mezcla contiene el 1,3% en peso de VTMS, tiene un índice de fluidez de 1,0 g/10 minutos y una densidad de 0,923 g/cm<sup>3</sup>.

Como catalizador de condensación de silanol, en los ejemplos 1 a 5 se utiliza laurato de dioctilestaño (DOTL). En los ejemplos 1 a 4, el líquido consiste únicamente en el catalizador, mientras que en el ejemplo 5, el líquido consiste en el catalizador y viniltrimetoxisilano (VTMS). En el ejemplo 6, el ácido dodecilsulfónico (DBSA) se utiliza como catalizador de condensación de silanol y el líquido incluye, además, VTMS.

La mezcla de EVS y el líquido se precalientan a 60°C. A continuación, el líquido se incorpora sobre los gránulos de EVS, seguido de un mezclado en seco intensivo para distribuir el catalizador por toda la superficie de los gránulos. Inmediatamente después del mezclado de la mezcla y el líquido, en condiciones controladas de humedad, el material se introduce en la extrusora y se extruyen cintas de 0,2 mm de espesor a 190°C. Se utiliza un husillo normal de extrusora (relación de compresión 1:3,6).

A continuación, se lleva a cabo la reticulación en un baño de agua a una temperatura de 90°C durante 24 horas. Posteriormente, las muestras se colocan en un ambiente constante ajustado a 24°C y una humedad del 50% durante 24 horas. Luego se cortan muestras de la longitud deseada.

Tabla 1

Componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Mezcla	99,92% en peso EVS-VTMS	99,88% en peso EVS-VTMS	99,825% en peso EVS-VTMS	99,90% en peso EVS-VTMS	99,89% en peso EVS-VTMS	99,89% en peso EVS-VTMS
Líquido	0,08% en peso DOTL	0,12% en peso DOTL	0,175% en peso DOTL	0,10% en peso DOTL	0,11% en peso 9DOTL/1VTMS	0,11% en peso 9DBSA/1VTMS

#### Ejemplos de referencia 1 a 4

Las composiciones poliméricas de los ejemplos de referencia se indican en la tabla 2.

En los ejemplos de referencia 1 y 2, se utiliza la misma mezcla que en el ejemplo de la invención.

En lugar de un líquido que comprende un catalizador, se utiliza una mezcla madre y se añade al polímero EVS. Las mezclas madre utilizadas contienen el 0,175% en peso de DOTL o el 0,075% en peso de DBSA como catalizador de condensación de silanol. La mezcla madre contiene, además, copolímero de etileno-acrilato de butilo producido en un proceso tubular a alta presión con un contenido de acrilato de butilo del 17% en peso, un MFR<sub>2</sub> (ISO 1133, 190°C, 2,16 kg) de 7,0 g/10 minutos y una densidad de 924 kg/m<sup>3</sup>.

En los ejemplos de referencia 3 y 4, se utiliza un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con un índice de fluidez de 2,8 g/10 minutos y una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup>.

Se añade una mezcla líquida de VTMS, peróxido de dicumilo (DCP) y DBTL al LLDPE y se lleva a cabo una extrusión reactiva. La mezcla utilizada es Dynasytan Silfin 06, de Evonik.

Tabla 2

Componente	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4
Mezcla	95% en peso EVS-VTMS	95% en peso EVS-VTMS		
Mezcla madre	5% en peso DOTL-MB	5% en peso DBSA-MB		
Olefina			99% en peso LLPDE	98,4% en peso LLPDE
Mezcla líquida			1% en peso DCP-VTMS-DBTL	1,6 % en peso DCP-VTMS-DBTL

5 Todas las mezclas se extruyen a 190°C. A continuación, se lleva a cabo una reticulación en un baño de agua a una temperatura de 90°C durante 24 horas. Posteriormente, las muestras se colocan en un ambiente constante ajustado a 24°C y una humedad del 50% durante 24 horas. Luego se cortan muestras de la longitud deseada.

10 Los resultados de los ensayos realizados sobre las cintas reticuladas se indican en la tabla 3 y se comparan con los resultados obtenidos para los ejemplos de la invención.

Todos los ejemplos de la invención presentan un valor de alargamiento en caliente menor de 100, lo que significa que los artículos de la presente invención son adecuados para aplicaciones de cable.

15 Todas las muestras analizadas, los ejemplos de la invención y los ejemplos de referencia presentan una calidad de superficie aceptable para aplicaciones de cable. La mejor combinación de alargamiento en caliente y calidad de superficie de la cinta se obtiene para el ejemplo 6.

20 En conclusión, con el procedimiento simplificado de la presente invención, se obtienen artículos de polietileno reticulado adecuados para aplicaciones de cable.

Tabla 3

Ensayo	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ref. 1	Ref. 2	Ref. 3	Ref. 4
Alargamiento en caliente	34	72,9	71,5	37	30	26	157,2	35,8
Calidad de superficie de la cinta (condiciones estables)	rugosa	lisa	muy lisa	muy lisa	muy lisa	muy lisa	rugosa	muy rugosa
N° y tamaño de geles/cm <sup>2</sup>	10-15 ~1 mm	10-15 <0.1 mm	5 <0.1 mm				10-15 ~1 mm	10-15 ~1 mm
Calidad de superficie de la cinta tras 5 minutos de parada			lisa, algunos geles pequeños	lisa, algunos geles pequeños			rugosa, muchos geles grandes	muy rugosa, muchos geles grandes
Calidad de superficie de la cinta tras 30 minutos de parada			rugosa, muchos geles pequeños, algunos bordes desiguales	lisa, algunos geles pequeños			muy rugosa, muchos geles grandes	
Facilidad de lavado		Neutra	Fácil	Fácil			Difícil	Muy difícil

25

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para preparar un artículo de polietileno reticulado, que comprende:
  - 5 (A) suministrar una mezcla que comprende un copolímero de polietileno reticulado que contiene grupos silano y, como mínimo, un aditivo a una extrusora,
  - (B) suministrar un líquido que comprende un catalizador de condensación de silanol a dicha extrusora para formar una mezcla con la mezcla anterior,
  - 10 (C) extruir dicha mezcla para formar el artículo, y
  - (D) reticular dicho artículo.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la mezcla y el líquido se suministran a la extrusora por separado.
- 15 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la mezcla y el líquido se premezclan antes de entrar en la extrusora.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el, como mínimo uno, aditivo es un antioxidante.
- 20 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el, como mínimo uno, aditivo es un retardante de carbonización.
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que el retardante de carbonización es un agente de secado que contiene silano.
- 25 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el copolímero de polietileno reticulado que contiene grupos silano es un copolímero de etileno y un trialcóxivinilsilano o viniltrimetoxisilano.
- 30 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de polietileno reticulado que contiene grupos silano se forma en un reactor de alta presión.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de condensación de silanol es un ácido de Lewis que contiene un metal.
- 35 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de condensación de silanol es laurato de dioctilestaño (DOTL) o acetilacetato de circonio.
- 40 11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que no contiene peróxido.
12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo es un cable y la extrusora es una extrusora de cables.
- 45 13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla comprende todos los aditivos de la composición a formar, excepto el catalizador de condensación de silanol y, opcionalmente, el agente de secado.
14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido está compuesto por el catalizador de condensación de silanol o el catalizador de condensación de silanol y el agente de secado.
- 50 15. Utilización del procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la producción de un cable.