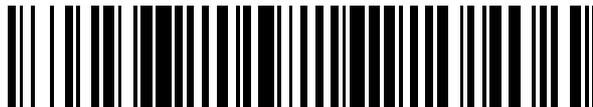


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 028**

51 Int. Cl.:

C08L 51/06 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

C08F 255/00 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

C08L 101/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2008** **E 08804648 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016** **EP 2215162**

54 Título: **Composiciones de poliolefina funcionalizadas con silano, productos de las mismas y procesos de preparación de las mismas para aplicaciones de alambres y cables**

30 Prioridad:

31.10.2007 EP 07119777

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

11.10.2016

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O.Box 330
06101 Porvoo, FI**

72 Inventor/es:

**FAGRELL, OLA y
RYDIN, PETER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 586 028 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

Composiciones de poliolefina funcionalizadas con silano, productos de las mismas y procesos de preparación de las mismas para aplicaciones de alambres y cables

5 Campo de la invención

10 La invención se refiere a composiciones de poliolefina funcionalizadas con silano, a composiciones de poliolefina reticulables por silano y a composiciones de poliolefina reticuladas por silano, a un proceso de preparación de las mismas, a su uso para producir productos y a los productos obtenidos, a su uso para aplicaciones de A y C, preferentemente para producir una o más capas de un cable que comprende dicha composición de poliolefina funcionalizada con silano, además de a cables reticulados por silano que comprenden composiciones de poliolefina.

15 Técnica anterior

20 Se conoce modificar polímeros para adaptar sus propiedades. La reticulación de polímeros es un método de modificación muy conocido en muchas aplicaciones finales de polímeros. La reticulación de polímeros, tales como poliolefinas, contribuye sustancialmente, entre otras cosas, a resistencia al calor y a la deformación, propiedades de fluencia, resistencia mecánica, además de a resistencia química y a la abrasión de un polímero. En aplicaciones de alambres y cables los polímeros reticulados, tales como polietilenos reticulados, se usan comúnmente como material de capa, por ejemplo en capas aislantes, semiconductoras y/o de revestimiento.

25 En aplicaciones de alambres y cables un cable típico comprende al menos un conductor rodeado por una o más capas de materiales poliméricos. En cables de potencia, que incluyen media tensión (MV), alta tensión (HV) y tensión extra-alta (EHV), dicho conductor está rodeado por varias capas que incluyen una capa semiconductor interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductor externa, en ese orden. Los cables se producen comúnmente extruyendo las capas sobre un conductor. Una o más de dichas capas se reticulan entonces normalmente para lograr las propiedades deseadas para el producto final cable. En aplicaciones de cables de potencia, la capa semiconductor externa puede ser extraíble, es decir, pelable, o no extraíble. En aplicaciones de capa extraíble, la adhesión a la capa de aislamiento adyacente debe ser suficientemente baja para permitir el pelado de la parte deseada de la capa semiconductor externa, cuando se necesite. La baja adhesión se obtiene frecuentemente disminuyendo la compatibilidad de la capa de aislamiento y la capa semiconductor añadiendo normalmente caucho de nitrilo-butilo (NBR) polar al material semiconductor convencional, tal como homo- o copolímero de etileno. La mezcla de polímero más polar resultante que es, desafortunadamente, material blando, se reticula comúnmente para mejorar las propiedades mecánicas de la capa semiconductor extraíble. Se requiere el uso de mayores temperaturas durante la etapa de reticulación de dicha mezcla, por lo que la blandura de dicho material produce problemas en términos de, entre otras cosas, adherencia y deformación del cable.

40 Generalmente, la reticulación puede efectuarse, entre otras cosas, por reacción de radicales usando radiación o agentes de generación de radicales libres, también llamados agentes de reticulación. Ejemplos de tales agentes generadores de radicales libres son peróxidos que incluyen peróxidos inorgánicos y orgánicos. La reticulación usando peróxido se conoce como tecnología de peróxido.

45 Otro método de reticulación muy conocido es la reticulación de grupos funcionales, por ejemplo, hidrolizando grupos silano hidrolizables, que se enlazan al polímero, y posteriormente condensando los grupos silanol formados usando un catalizador de condensación de silanol, por ejemplo, carboxilatos de metales, tales como estaño, cinc, hierro, plomo y cobalto; bases orgánicas; ácidos inorgánicos; y ácidos orgánicos. La reticulación de polímeros mediante grupos silano de los mismos se conoce como tecnología de reticulación de silano, y para grupos silano hidrolizables también se llama tecnología de curado por humedad. Los grupos silano pueden introducirse en la estructura del polímero 1) por copolimerización de monómeros, tales como monómeros de olefina, con comonómeros que llevan restos de silano, o 2) injertando compuestos que llevan restos de silano reticulables, tales como compuestos de silano insaturados con grupo(s) silano hidrolizable(s), sobre un polímero. Ambos métodos son muy conocidos en la técnica. El injerto se realiza normalmente por reacción de radicales usando agentes de generación de radicales libres.

55 La generación de radicales libres usando agentes generadores de radicales libres es así convencionalmente usada por ejemplo (a) para reticular un polímero, entre otras cosas, para formar reticulaciones principalmente entre polímeros (puentes) por reacción de radicales, (b) para injertar un polímero, es decir, para introducir compuestos, tales como dichos compuestos de silano, en una cadena de polímero (en el esqueleto y/o cadenas laterales) por reacción de radicales, y también (c) para romper la viscosidad de un polímero, por ejemplo, para modificar las propiedades reológicas, tales como la velocidad de flujo del fundido (MFR), por reacción de radicales.

60 Cuando se injertan compuestos que contienen grupos silano en polímero de polietileno usando agentes de generación de radicales libres, entonces la reticulación también no deseable se produce así como una reacción secundaria no deseada. La reticulación aumenta la viscosidad del polietileno y como resultado también disminuye el MFR. El polímero altamente viscoso es difícil de procesar, por ejemplo extruir, ya que se requiere alto aporte de energía con el fin de lograr mezcla suficiente, es decir, homogeneidad, y rendimiento suficiente (tasa de producción)

durante la etapa de procesamiento. El mayor aporte de energía y así el calor formado debido al material viscoso puede producir naturalmente degradación no deseada del polímero.

5 La reacción secundaria de reticulación pone, por lo tanto, limitación a la cantidad de grupos silano que van a injertarse, ya que cuanto más grupos silano se añadan, más agente generador de radicales libres se necesita, por lo que también tienen lugar más reacciones secundarias de reticulación que producen elevada viscosidad (reducida MFR) del polímero. Por consiguiente, con el fin de permitir la procesabilidad suficiente, la cantidad de grupos silano reticulables, y así el grado resultante de reticulación del polímero injertado con silano, debe normalmente mantenerse relativamente bajo.

10 Dicho grado de reticulación puede expresarse, entre otras cosas, como el contenido de gel del material de polímero reticulado. Así, en el estado de la técnica, con el fin de mantener una procesabilidad suficiente, dicho grado de reticulación de polímeros injertados con silano y reticulados por silano se ha mantenido convencionalmente a un nivel que, cuando se define que es el contenido de gel de un polímero reticulado, se corresponde con un contenido de gel del 25-30 % en peso, cuando se mide según ASTM D2765-95 usando una muestra de polímero reticulado.

15 Por ejemplo, los materiales de capa del cable semiconductor normalmente tienen un alto contenido de carga, normalmente negro de carbón, con el fin de proporcionar la propiedad de conductividad deseada, por lo que dicha carga también aumenta la viscosidad del material de polímero. Además, se ha encontrado que cierto tipo de negro de carbón puede producir reticulación prematura no deseada, conocida como quemadura, que puede producirse durante la producción de capas de cable produciendo bultos sobre los cables debido a la formación de gel demasiado temprana y desigual. Tal quemadura puede ser probablemente debida a propiedades superficiales de dicho negro de carbón.

20 Así, en la práctica se ha limitado el uso de polímeros injertados con silano reticulables del estado de la técnica, si se usan en absoluto, en aplicaciones tales como en materiales de capa semiconductor reticulado. Por consiguiente, hay una necesidad continua de composiciones de polímero alternativas adecuadas para diferentes áreas de aplicación de polímeros y adecuadas para cumplir las exigencias cada vez mayores de los usuarios finales.

25 El documento WO98/14516 describe una composición de polímero reticulado semiconductor y que contiene silano, como es una vaina de cable para un cable eléctrico. Preferentemente, el polímero es un terpolímero de etileno, un (met)acrilato de un alcohol que tiene 1-8 átomos de carbono, tal como acrilato de metilo, etilo o de butilo, y un compuesto de silano insaturado, tal como viniltrimetoxisilano.

30 Sumario de la invención

35 Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar una composición de poliolefina funcionalizada con silano alternativa, que pueda proporcionar excelente propiedad de pelado, también conocida como baja fuerza de extracción, que es útil en muchas aplicaciones finales. La presente composición de poliolefina también proporciona adicionalmente propiedades ventajosas, si se desea, entre otras cosas, también tiene buenas propiedades mecánicas y de procesabilidad. Preferentemente, dicha composición también pueden tener muy buena estabilidad durante el almacenamiento. Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un proceso de preparación de dicha composición de poliolefina de la invención.

40 La invención también proporciona una composición de poliolefina reticulado por silano que tiene una excelente procesabilidad dentro de una amplia ventana de reticulación. La invención permite obtener polímeros reticulables por silano que proporcionan, entre otras cosas, alto grado de reticulación, sin embargo, sin sacrificar la procesabilidad. El equilibrio entre las buenas propiedades mecánicas y la baja fuerza de extracción hace que la composición sea altamente viable en diversas aplicaciones de A y C, entre otras cosas, en materiales de capa semiconductor extraíble.

45 Además, se proporciona un proceso para la reticulación por silano de dicha composición de poliolefina, además de una composición de poliolefina reticulada por silano que tiene excelentes propiedades mecánicas, entre otras cosas, alargamiento por deformación en caliente. Adicionalmente, también se proporcionan productos reticulables por silano y reticulados por silano, preferentemente cables reticulables por silano y reticulados por silano, que comprenden dicha composición de poliolefina reticulado por silano y, respectivamente, reticulada por silano, preferentemente injertada con silano. También se proporciona el uso de la composición de poliolefina de la invención para aplicaciones de alambres y cables, A y C, preferentemente el uso como un material de capa de cable.

50 Descripción de la invención

55 Los objetivos de la invención se resuelven por la composición de poliolefina, proceso de preparación, aplicaciones finales y adicionalmente soluciones de la misma. Éstos, que incluyen los componentes y subgrupos preferibles de los mismos, se describen adicionalmente más adelante, por motivos de claridad, por separado bajo títulos respectivos, y en las reivindicaciones. El término "subgrupos" cubre en el presente documento cualquier subgrupo preferible y realizaciones de dicha composición de poliolefina de la invención, de dichos componentes de la misma y

de dichos procesos de preparación de las mismas.

Composición de poliolefina de la invención

5 La presente invención proporciona una composición de poliolefina que comprende:

- un componente de polímero (i) que es un copolímero de LDPE (A2) que contiene unidades de comonómeros polares en cantidad molar superior al 4,5 % en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables de dicho copolímero de LDPE de base (A2), llevando dicho copolímero de LDPE (A2) restos de silano, y también se denomina en el presente documento "componente de polímero (i)",
- un componente de poliolefina (ii) que es un polímero de olefina que tiene al menos 3 átomos de carbono, y también se denomina en el presente documento "componente de poliolefina (ii)", y
- una carga (iii),

15 en la que dicha carga (iii) es un negro de carbón (CB) que tiene un área superficial de hasta 80 m²/g, cuando se mide según ASTM D 4820-99 (BET, adsorción de N₂) y también se denomina en el presente documento "carga (iii)"

Las expresiones "que lleva restos de silano" o "funcionalizado con silano", etc., como se usan en el presente documento, significan todas indistintamente que los restos de silano han sido introducidos dentro de una estructura del polímero, entre otros, por medio de injerto o copolimerización, preferentemente injerto, usando un compuesto o, respectivamente, un comonómero, que lleva un resto de silano funcional como parte de dicho compuesto o dicho comonómero, como se describe después más adelante. Dicho resto de silano funcional puede someterse a dicha reacción química funcional deseada para proporcionar un efecto deseado a dicho polímero, preferentemente capacidad de reticulación. Resto de silano preferible es el resto (Y)_{3-q}Si-, en el que Y = un grupo funcional que es preferentemente hidrolizable, y q= 0, 1 o 2, resto de silano que se entiende en el presente documento que contiene 1-3 grupos funcionales Y, compartidos por el mismo átomo de Si. Dicho resto de silano, (Y)_{3-q}Si-, también se denomina en el presente documento "grupo silano (funcional)". Tal "grupo silano funcional" es preferentemente un grupo silano hidrolizable que es reticulable por hidrólisis y posterior reacción de condensación en presencia de un catalizador de condensación de silanol y agua, como se conoce en la técnica, para formar enlaces Si-O-Si entre otros grupos silano hidrolizables presentes en dicho (i) componente de polímero de la composición de poliolefina de la invención. El grupo silano hidrolizable preferido es un resto (AO)₃Si hidrolizable, en el que A = grupo hidrocarbilo, como se definirá para compuestos preferidos de silano (B) después más adelante.

Dicho compuesto que lleva resto de silano funcional o comonómero usado para introducir dichos grupos silano al polímero de dicho componente de polímero (i) se denomina en el presente documento compuesto de silano y, respectivamente, comonómero de silano.

Expresiones como composición de poliolefina "reticulable" o "reticulable por silano", etc., usadas indistintamente, son muy conocidas y también significan en el presente documento que la composición de poliolefina de la invención puede reticularse para formar puentes, entre otros, entre las cadena de polímero, y particularmente significan en el presente documento que la composición de poliolefina de la invención es reticulable al menos mediante dichos grupos silano funcionales presentes al menos en dichos compuestos funcionalizados con silano de dicho componente de polímero (i) por una reacción de reticulación por silano como se ha explicado anteriormente y adicionalmente más adelante. Así, tal composición de poliolefina reticulable de la invención y/o componente reticulable (i) de la misma se denomina abreviadamente en el presente documento "reticulable por silano". Similarmente, "composición de poliolefina reticulada" o "composición de poliolefina reticulada por silano", como se usa indistintamente anteriormente y más adelante, significan en el presente documento que dicha composición de poliolefina de la invención contiene dichos puentes al menos entre dichos grupos silano, puentes que se forman durante la reacción de reticulación por silano anteriormente dicha explicada anteriormente. "Condiciones de reticulación por silano" significan en el presente documento condiciones que permiten que la reacción de reticulación se produzca, que es lo más preferentemente la hidrólisis y la reacción de condensación posterior anteriormente mencionadas. Todas estas expresiones son muy conocidas en la técnica.

"Polímero (A2)" de base es el polímero de base (esqueleto), en el que los restos de silano se incorporan en el componente (i) del polímero "final" (A2) y en el que dichos restos de silano se introducen durante la preparación de dicho componente (i) del polímero (A2). "Agente generador de radicales" también se denomina de forma abreviada en el presente documento "iniciador".

Dicha composición de poliolefina puede comprender independientemente uno o más de cada uno de dicho componente de polímero (i), componente de poliolefina (ii) y componente de carga (iii). También es evidente que dicha composición de poliolefina puede comprender componentes de polímero adicionales o componentes adicionales, tales como aditivos.

Dicha composición de poliolefina de la invención también se denomina en el presente documento de forma abreviada composición de poliolefina.

Sorprendentemente, dicha composición de poliolefina como se ha definido anteriormente proporciona una excelente propiedad de pelado, es decir, baja fuerza de extracción. También sorprendentemente, en realizaciones reticulables por silano de dicha composición de poliolefina, como se describen después más adelante, una reticulación prematura no deseada, es decir, quemadura, también puede minimizarse o incluso evitarse con dicha composición de poliolefina con respecto a las soluciones del estado de la técnica. Sin quedar ligado a teoría alguna se cree que dicha combinación de dicho componente de polímero (i) con dicho componente de poliolefina (ii) contribuye al menos a dicha propiedad de pelado deseable. Además, se cree que dicho negro de carbón (iii) con área superficial específica contribuye al menos a dicho quemadura reducida. Adicionalmente, en realizaciones reticulables por silano de dicha composición de poliolefina, como se trata después más adelante, puede lograrse un grado inesperadamente alto de reticulación en dicha composición de poliolefina, y al mismo tiempo una excelente procesabilidad. Se cree que la combinación de dicho componente de poliolefina (ii) y dicho componente de polímero (i) contribuye a dicha propiedad inesperada. El grado de reticulación se expresa en el presente documento como un contenido de gel de una composición de poliolefina reticulada, cuando se mide según ASTM D2765-95 usando una muestra que consiste en dicha composición de poliolefina reticulada. La presente combinación de la invención permite aumentar el nivel de reticulación de una composición de polímero que lleva restos de silano sin sacrificar la procesabilidad de la misma, incluso cuando dichos restos de silano de dicho componente de polímero (i) se introduzcan injertando usando un iniciador. Además, dicho elevado grado de reticulación y, al mismo tiempo, también procesabilidad ventajosa, pueden lograrse incluso con alto contenido de carga (iii). Dicha composición de poliolefina de la invención permite ensanchar el intervalo industrialmente útil de las aplicaciones de polímero funcionalizado con silano y es altamente adecuada, entre otras cosas, para aplicaciones de alambres y cables (A y C), y particularmente en proporcionar capas semiconductoras que comprenden negro de carbón como dicha carga (iii). Adicionalmente preferentemente, tal alto grado de reticulación puede proporcionarse después de reticular por silano dicha composición de poliolefina que, entre otras cosas, puede medirse sorprendentemente un alargamiento por deformación en caliente del mismo.

Dicha composición de poliolefina de la invención proporciona también resistencia a la deformación viable en aplicaciones de reticulación por silano.

Dicha composición de poliolefina de la invención permite ensanchar el intervalo industrialmente útil de las aplicaciones de polímero funcionalizado con silano y es altamente adecuada, entre otras cosas, para aplicaciones de alambres y cables (A y C), y particularmente en proporcionar capas semiconductoras que comprenden negro de carbón como dicha carga (iii). Debido a la baja fuerza de extracción que puede lograrse con la presente invención, dicha composición de poliolefina es un material altamente ventajoso, entre otras cosas, para capas semiconductoras extraíbles, por ejemplo, en aplicaciones de cables de media tensión.

Además, la excelente propiedad de extracción de dicha composición de poliolefina de la invención permite minimizar o incluso evitar el uso de componentes de polímero polares adicionales, por ejemplo, los llamados NBR, que es copolímero de acrilonitrilo y butadieno, también conocido como caucho de nitrilo-butilo o caucho de nitrilo, y que frecuentemente se necesita en materiales de capa semiconductor extraíble para disminuir la adhesión de dicha capa sobre capa(s) adyacente(s), tal(es) como una capa de aislamiento. La composición de poliolefina preferida de la invención para su uso como material de capa semiconductor no comprende componente de NBR añadido.

Por consiguiente, dicha composición de poliolefina tiene una fuerza de extracción inferior a 9,0 kN/m, preferentemente de 0,5 a 9,0 kN/m, más preferentemente de 0,8 a 7,0 kN/m, más preferentemente de 1,0 a 5,0 kN/m, cuando se mide al ángulo de pelado de 90° desde una capa externa de un cable de tres capas de prueba, en la que dicha capa externa tiene un espesor de 1,0 mm y consiste en dicha composición de poliolefina. El método de fuerza de extracción y la muestra de cable de prueba usados en dicha determinación fueron como se describen más adelante en "Métodos de determinación". En dicha prueba de fuerza de extracción, dicha composición de poliolefina puede estar sin reticular o reticulada. Lo más preferentemente, dicha composición de poliolefina es reticulable y cumple la propiedad de fuerza de extracción anterior en una forma reticulada, cuando se mide como se ha definido anteriormente de un cable de prueba que consiste en dicha composición de poliolefina reticulada.

Dichos restos de silano del polímero de base (A2) del componente (i) de la composición de poliolefina son preferentemente reticulables por silano.

Dicha composición de poliolefina, como se ha definido anteriormente o más adelante, comprende preferentemente

- 20 al 98 % en peso, preferentemente 20 al 93 % en peso, de dicho componente de polímero (i) que lleva restos de silano,
- 2 al 50 % en peso de dicho componente de poliolefina (ii), polímero de olefina con 3 o más átomos de carbono, y
- 5 al 50 % en peso de dicha carga (iii),

basada en la cantidad total de dicha composición de poliolefina.

La "cantidad total" o "cantidad" de dicha composición de poliolefina, como se usa en el presente documento anteriormente y más adelante, es del 100 % en peso.

La cantidad de dicho componente de polímero (i) normalmente está entre el 20 y el 90 % en peso, preferentemente 30 al 80 % en peso, más preferentemente 40 al 70 % en peso, o puede ser incluso 45 al 60 % en peso, de la cantidad de dicha composición de poliolefina.

- 5 Preferentemente, la cantidad de dicho componente de poliolefina (ii) normalmente es del 2 al 45 % en peso, preferentemente entre el 2 y el 40 % en peso, más preferentemente entre el 3 y el 30 % en peso, más preferentemente entre el 5 y el 20 % en peso, de la cantidad de dicha composición de poliolefina.

10 La cantidad de dicha carga (iii) no está limitada y puede variar dentro de un amplio intervalo dependiendo de la carga, además del efecto deseado para dicha composición de poliolefina o para un producto final de la misma, como es muy conocido en la técnica. Como ejemplo preferible no limitante, la cantidad de dicha carga (iii) está entre el 5 y el 50 % en peso, normalmente entre el 10 y el 45 % en peso, tal como entre el 15 y el 45 % en peso, o en algunas realizaciones puede ser preferible que tenga incluso del 20 al 45 % en peso, preferentemente 25 al 45 % en peso, más preferentemente 30 al 45 % en peso, de la cantidad de dicha composición de poliolefina.

15 En una realización preferible de dicha composición de poliolefina de la invención, dicho negro de carbón como dicha carga (iii) tiene un área superficial de hasta $75 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente entre 30 y $70 \text{ m}^2/\text{g}$, tal como 40 a $65 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferentemente 40 a $60 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando se mide según ASTM D 4820-99 (BET, adsorción de N_2).

20 Dicha composición de poliolefina contiene del 0,001 al 12 % en moles, preferentemente del 0,01 al 4 % en moles, lo más preferentemente del 0,1 al 1,6 % en moles, de dichos restos de silano funcionales, es decir, $\text{Si}(\text{Y})_{3-q}$, basados en la cantidad de los dos componentes de polímero, es decir, el componente de polímero (i) y el componente de poliolefina (ii), presentes en dicha composición de poliolefina. En realizaciones en las que se desea alto nivel de reticulación, dicha composición de poliolefina contiene preferentemente del 0,2 al 1,6 % en moles, e incluso de hasta del 0,3 al 1,6 % en moles, de dichos restos de silano funcionales, es decir, $\text{Si}(\text{Y})_{3-q}$, basado en la cantidad combinada del componente de polímero (i) y el componente de poliolefina (ii). La cantidad de grupos silano funcionales, como se ha definido anteriormente y presente en dicha composición de poliolefina de la invención, no está limitada y depende del efecto de dichos grupos silano funcionales deseado para dicha composición de poliolefina y/o para un producto final de la misma.

30 Más preferentemente, dichos grupos silano funcionales son aquellos introducidos a dicha composición de poliolefina durante la preparación de dicho componente de polímero (i), opcionalmente en presencia de otros componentes de dicha composición de poliolefina de la invención, preferentemente en presencia de dicho componente de poliolefina (ii) como se describe después más adelante.

35 Más preferentemente dichos grupos silano funcionales son aquellos introducidos a dicha composición de poliolefina durante la preparación de dicho componente de polímero (i), opcionalmente en presencia de otros componentes de dicha composición de poliolefina de la invención, preferentemente en presencia de dicho componente de poliolefina (ii) como se describe después más adelante.

40 La densidad de dicha composición de poliolefina de la invención no está limitada y puede variar dependiendo de la aplicación final. Dicha composición de poliolefina para aplicaciones de A y C preferentemente tiene una densidad de al menos $950 \text{ kg}/\text{m}^3$, y más preferentemente hasta $1150 \text{ kg}/\text{m}^3$.

45 La velocidad de flujo del fundido, MFR, de dicha composición de poliolefina de la invención tampoco está limitada y puede variar dentro de un amplio intervalo dependiendo de la aplicación final. Lo más preferentemente, particularmente para aplicaciones de A y C, el límite inferior de MFR_{21} de dicha composición de poliolefina es de al menos $0,01 \text{ g}/10 \text{ min}$, tal como de al menos $0,1 \text{ g}/10 \text{ min}$, adecuadamente de al menos $0,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, preferentemente de al menos $1,0 \text{ g}/10 \text{ min}$, más preferentemente de al menos $1,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, y el límite superior puede seleccionarse dependiendo de la aplicación deseada y puede ser, por ejemplo, de hasta $200 \text{ g}/10 \text{ min}$, por ejemplo de hasta $100 \text{ g}/10 \text{ min}$, más preferentemente está dentro de los intervalos de 2,0 a $50 \text{ g}/10 \text{ min}$, más preferentemente de 2,0 a $20 \text{ g}/10 \text{ min}$, y más preferentemente de 2,5 a $17 \text{ g}/10 \text{ min}$, cuando se mide según ISO 1133 a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ usando $21,6 \text{ kg}$ de carga.

50 Más preferentemente, dentro del intervalo preferible de MFR que se ha dado anteriormente (i) MFR_{21} , medida según ISO 1133 a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ usando $21,6 \text{ kg}$ de carga, de dicha composición de poliolefina cambia menos de $\pm 60 \%$, preferentemente menos de $\pm 30 \%$, más preferentemente menos de $\pm 27 \%$, en algunas realizaciones incluso menos de $\pm 15 \%$, de la MFR_{21} inicial de la misma, después de un periodo de almacenamiento de 3 meses, preferentemente de 6 meses, cuando se guarda en un envase sellado en una habitación que tiene presión atmosférica, temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ y humedad relativa del 55 %. El envase sellado era una bolsa de plástico hecha de estructura de película que tenía una WVTR inferior a $0,5 \text{ g de H}_2\text{O}/\text{m}^2/24\text{h}$, cuando se mide en una atmósfera que tiene una temperatura de $38 \text{ }^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del 90 % (presión estándar). En la prueba de la presente solicitud dicha bolsa estaba hecha de película de polietileno laminada con Al.

55 Se prefiere que dicha MFR_{21} de dicha composición de poliolefina cambie menos de $\pm 30 \%$, más preferentemente menos de $\pm 27 \%$, en algunas realizaciones incluso menos de $\pm 15 \%$, de la MFR_{21} inicial de la misma, después de un periodo de almacenamiento de 9 meses, cuando se guarda como se ha definido anteriormente.

60

Es incluso más preferido que dicha composición de poliolefina comprenda una carga (iii) y dicha MFR₂₁ de la misma cambie menos de $\pm 27\%$, incluso preferentemente menos de $\pm 15\%$, de la MFR₂₁ inicial de la misma, después de un periodo de almacenamiento de 9 meses, cuando se guarda como se ha definido anteriormente.

5 La definición anterior (i) es relativa. Se determina del siguiente modo: La MFR₂₁ de dicha composición de poliolefina puede medirse a partir de una muestra que puede ser cualquiera de pellas, gránulos, polvo o similar que consiste en dicha composición de poliolefina de la invención. La muestra se toma de una salida de una línea de producción, por ejemplo una mezcladora o prensa extrusora peletizadora del proceso de preparación de dicha composición de poliolefina, salida que es evidente para un experto. Antes de la determinación de la MFR, la muestra obtenida se
10 pone a las condiciones de almacenamiento anteriormente dadas en el plazo de 5 horas después de dicho muestreo y dicha MFR₂₁ inicial se determina a partir de tal muestra guardada en el plazo de 24 a 48 horas después de dicho muestreo de dicha salida.

Componente de polímero (i)

15 La cantidad de grupos silano funcionales en dicho componente de polímero (i) no está limitada y depende del efecto deseado proporcionado por dichos grupos silano funcionales. Preferentemente, dichos grupos silano funcionales que están presentes en la composición de poliolefina final se introducen durante el proceso de preparación de dicho componente de polímero (i) para proporcionar la cantidad anteriormente definida de grupos silano funcionales a
20 dicha composición de poliolefina de la invención.

Dicho componente de polímero (i) puede obtenerse por cualquier medio adecuado. En una realización preferida, dicho componente de polímero (i) de dicha composición de poliolefina de la invención puede obtenerse por injerto de silano o copolimerización de silano, lo más preferentemente por injerto de silano, como se describe adicionalmente
25 más adelante, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo.

Dicho polímero de base (A2) de dicho componente de polímero (i) es un copolímero de LDPE de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) y que se describe adicionalmente después más adelante por medio de subgrupos preferidos del mismo. Dicho componente (i) de polímero (A2), que lleva dichos restos de silano, también se
30 denomina en el presente documento componente (i) de polímero (A2) funcionalizado con silano.

Cuando dichos restos de silano del componente de polímero (i) se introducen por copolimerización dentro de dicho polímero de base (A2), entonces dicho polímero (A2) o un subgrupo preferible del mismo, como se ha mencionado anteriormente, es en realidad un copolímero que puede obtenerse por copolimerización de dichas unidades de
35 monómero de dicho polímero de base, con unidades de comonomero de silano.

En general, se entiende en el presente documento anteriormente y más adelante que el "comonomero polar" es distinto del "comonomero de silano". Dichos grupos polares de dicho comonomero polar están seleccionados preferentemente de grupos siloxano, amida, anhídrido, carboxílico, carbonilo, hidroxilo, éster y epoxi.
40

En dicho subgrupo preferido de copolímero de LDPE funcionalizado con silano de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) (A2), el contenido de dicho(s) comonomero(s) polar(es) no está limitado y puede ser por ejemplo hasta el 70 % en peso, de la cantidad de dicho polímero de base (A2) de dicho componente de polímero (i).

45 En el subgrupo preferible de dicho copolímero de LDPE funcionalizado con silano de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) (A2) del componente (i), dicho (i) componente de copolímero comprende unidades de comonomeros polares en una cantidad:

(a) de al menos el 7,0 % en moles, preferentemente de al menos el 7,5 % en moles, más preferentemente del 8 al 15 % en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables de dicho copolímero de LDPE de base (A2), o,
50

(b) en una cantidad de al menos el 20 % en peso, tal como al menos el 25 % en peso, preferentemente al menos el 26 % en peso, más preferentemente del 27 al 35 % en peso, basado en dicho copolímero de LDPE de base (A2), y se denomina en el presente documento copolímero de LDPE de etileno funcionalizado con silano con al menos comonomero(s) polar(es) (A3). Tanto el % en moles como el % en peso pueden usarse para definir la realización preferible del alto contenido de comonomero. Esta realización preferible de composición de poliolefina que comprende dicho copolímero de LDPE de etileno funcionalizado con silano y al menos comonomero(s) polar(es) (A2) del componente (i), más preferentemente dicho copolímero de LDPE funcionalizado con silano de etileno y al menos comonomero(s) polar(es) (A3) del componente (i) se usa preferentemente en aplicaciones de cables, tales como en cable semiconductor, y particularmente en el caso de tales altos contenidos de comonomero polar, en capas semiconductoras extraíbles, como se describe adicionalmente más adelante, que incluyen dichos subgrupos adicionalmente preferidos de los mismos.
55
60

Preferentemente, dicho componente de polímero (i) consiste en un polímero (A2) que lleva restos de silano.

65

Lo más preferentemente, dicha composición de poliolefina comprende dicho componente (i) de polímero funcionalizado con silano (A2), en el que dichos grupos silano funcionales se incorporan injertando compuestos de silano con dicho polímero de base (A2) como se describe adicionalmente más adelante que incluyen dichos subgrupos adicionalmente preferidos de los mismos, y se denomina en el presente documento componente de polímero (i) injertado con silano.

Componente de polímero injertado con silano (i)

Por consiguiente, en dicho componente de polímero injertado con silano (i) preferido de dicha composición de poliolefina de la invención, dichos restos de silano se introducen injertando restos de silano a dicho polímero de base (A2), más preferentemente a dicho copolímero de LDPE de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) (A3), como se ha definido anteriormente y adicionalmente más adelante, que incluye, dicho subgrupos adicionalmente preferidos de los mismos y que se denominan en el presente documento también componente (i) de polímero injertado con silano (A2).

Preparación de dicho componente de polímero injertado con silano (i)

Dicho componente de polímero injertado con silano (i) puede obtenerse preferentemente injertando mediante reacción de radicales compuestos de silano (B) a dicho polímero de base (A2).

El "injerto" o "injerto de silano" de un polímero, como se usa en el presente documento, es así un método de modificación muy conocido y significa introducir compuestos a la cadena de polímero (esqueleto y/o cadena lateral) por reacción de radicales, es decir, haciendo reaccionar un polímero con un compuesto(s) de silano. Tal técnica de injerto se ha descrito bien en la bibliografía; se hace referencia, entre otros, a los documentos US 3.646.155 y US 4.117.195.

Preferentemente, dicho componente de polímero injertado con silano (i) puede obtenerse por reacción de radicales usando uno o ambos de irradiación o un agente generador de radicales libres que incluye cualquier agente de generación de radicales libres inorgánico u orgánico convencional.

Dicho componente de polímero injertado con silano (i) como se ha definido anteriormente se prepara preferentemente usando una composición de polímero injertable con silano (C) que también forma parte de la invención y que comprende

- al menos un componente de polímero de base (A2),
- al menos un compuesto de silano insaturado (B), denominado también "compuesto de silano (B)" y
- al menos un agente generador de radicales libres, que también se denomina "iniciador". Dicha composición de polímero injertable con silano (C) se denomina en el presente documento "composición (C)".

En una realización preferida de la misma, dicha composición (C) comprende además dicho componente de poliolefina (ii) como se ha definido anteriormente y adicionalmente más adelante que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo, la composición preferida (C) se denomina en el presente documento composición de polímero injertable con silano (C1), y también "composición (C1)".

Dicha composición de polímero injertable con silano (C), preferentemente dicha composición preferida (C1), es altamente viable para producir dicho componente de polímero injertado con silano (i) de dicha composición de poliolefina como se ha definido anteriormente que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo.

También se proporciona un proceso de preparación para producir dicho componente de polímero injertado con silano (i) como se ha definido anteriormente, en el que dicho proceso comprende una etapa de mezclar al menos dicho polímero de base (A2), dicho compuesto de silano (B) y dicho iniciador juntos para formar una composición de polímero injertable con silano (C), preferentemente mezclar al menos dicho polímero de base (A2), dicho compuesto de silano (B), dicho componente de poliolefina (ii) y dicho iniciador juntos para formar una composición de polímero injertable con silano (C1), y una etapa de injerto de la composición (C) obtenida, preferentemente la composición (C1) obtenida, y recuperar el componente (i) de polímero injertado con silano (A2) obtenido. La etapa de injerto se lleva a cabo bajo condiciones de injerto de silano. El injerto se produce naturalmente debido a la reacción de dicho polímero de base (A2) y compuesto de silano (B) iniciada por dicho iniciador, y cuando se injerta dicha composición (C1) preferible, en presencia de dicho componente de poliolefina (ii). También pueden estar presentes componente(s) adicional(es) durante dicha etapa de injerto.

Dicha etapa de injerto de silano puede efectuarse según o análogamente a procesos y condiciones de injerto que son muy conocidos en la técnica e incluyen, entre otros, mezclar el fundido en cualquier equipo de combinación, es decir, dispositivo de mezcla, tales como una prensa extrusora de un solo husillo o de doble husillo convencional o una amasadora, por ejemplo, suministrada por Buss. El injerto normalmente se efectúa por encima del punto de fusión de los componentes de polímero y por debajo de la temperatura de descomposición no deseada del material de polímero y/o componentes adicionales presentes en dicha mezcla durante dicho proceso de injerto. Como

ejemplo no limitante, la etapa de injerto se lleva a cabo preferentemente con mezcla y a una temperatura superior a 100 °C, preferentemente superior a 150 °C, y por ejemplo inferior a 230 °C, preferentemente en el intervalo de 150 a 190 °C, dependiendo del material de polímero usado y componentes adicionales opcionales.

5 Dicho polímero de base (A2) de la composición (C), preferentemente de la composición (C1), y subgrupos preferibles anteriormente y más adelante del mismo, es altamente preferible para preparar dicho componente de polímero injertado con silano (i), de dicha composición de poliolefina, pero también debe entenderse que es polímero de base (A2) para cualquiera de dicho componente de polímero (i) que lleva restos de silano que es útil en la presente invención.

10 Por consiguiente, dichos polímeros base (A2) que son adecuados para dicha composición (C), preferentemente para dicha composición (C1), y así para producir dicho componente de polímero injertado con silano (i) de dicha composición de poliolefina, se denominan en el presente documento de forma abreviada "preferible para C/C1/componente de polímero (i)" e incluyen cualquier polímero adecuado que sea, por ejemplo, polímero comercialmente disponible o pueda prepararse de una manera conocida según o análogamente al proceso de polimerización descrito en la bibliografía.

15 Las propiedades de dicho polímero de base (A2) para C/C1/componente de polímero (i) pueden variar considerablemente dependiendo de la aplicación final de dicha composición de poliolefina. La velocidad de flujo del fundido, MFR₂, de dicho polímero de base (A2) puede normalmente ser de al menos 0,01 g/10 min, adecuadamente de al menos 0,5 g/10 min, preferentemente de al menos 1,0 g/10 min, más preferentemente de al menos 2,0 g/10 min, incluso más preferentemente de al menos 3,0 g/10 min, cuando se mide según ISO1133, 2,16 kg de carga, 190 °C. El límite superior de MFR₂ de dicho polímero de base (A2) no está limitado y puede ser, por ejemplo, de hasta 50 g/10 min, tal como de hasta 30 g/10 min, preferentemente de hasta 20 g/10 min, más preferentemente de hasta 15 g/10 min, cuando se determina como se ha definido anteriormente.

La densidad del polímero de base (A2) preferible para C/C1/componente de polímero (i) puede normalmente ser, por ejemplo, inferior a 980 kg/m³, preferentemente de 900 a 960 kg/m³, más preferentemente entre 910 y 958 kg/m³.

30 Polímeros (A2) preferidos para C/C1/componente de polímero (i) es dicho copolímero de LDPE en el que el comonomero está seleccionado de uno o más de b) comonomero(s) polar(es) y puede opcionalmente comprender una insaturación proporcionada preferentemente por copolimerización de etileno con al menos un (d) comonomero(s) poliinsaturado(s) y/o usando un agente de transferencia de cadenas, tal como propileno, como se ha definido anteriormente, copolímero de LDPE que se denomina en el presente documento copolímero de LDPE de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) (A2), y es lo más preferentemente un copolímero de LDPE de etileno y al menos (b) comonomero(s) polar(es). Más preferentemente, dicho(s) comonomero(s) polar(es) (b) en dicho copolímero de LDPE de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) (A2) para C/C1/componente de polímero (i) está/están seleccionado/s de: (a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (b) (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de hidroxietilo, (c) ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, (d) derivados del ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica, o (e) éteres vinílicos, tales como vinil metil éter y vinil fenil éter. Más preferentemente, dicho copolímero de LDPE de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) (A2) para C/C1/componente de polímero (i) es un copolímero de LDPE de etileno con uno o más de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, o de (met)acrilatos de alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de carbono, o de una mezcla de los mismos, preferentemente de acetato de vinilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo o (met)acrilato de butilo. El subgrupo preferido de dicho copolímero de LDPE de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) (A2) de C/C1/componente de polímero (i) es un copolímero de LDPE de etileno con al menos acetato de vinilo, copolímero de LDPE de etileno con al menos acrilato de metilo, un copolímero de LDPE de etileno con al menos acrilato de etilo o un copolímero de LDPE de etileno con al menos acrilato de butilo, o cualquier mezcla de los mismos.

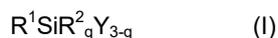
El término "ácido (met)acrílico" y "(met)acrilato" pretende englobar tanto ácido acrílico como ácido metacrílico y, respectivamente, "metacrilato" y "acrilato".

55 El contenido de comonomero polar en dicho copolímero de LDPE de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) (A2) como se ha definido anteriormente, y puede ser de hasta el 70 % en peso, de la cantidad total de dicho copolímero de LDPE. En algunas aplicaciones finales, tales como en aplicaciones de cables semiconductores altamente preferibles de dicha composición de poliolefina, se prefiere contenido de comonomero polar alto, por lo que el contenido de unidades de comonomeros polares puede ser de al menos el 20 % en peso, tal como al menos el 25 % en peso, preferentemente al menos el 26 % en peso, más preferentemente del 27 al 35 % en peso, basado en dicho copolímero de LDPE (A2). Dicho contenido de comonomero polar alto preferido, cuando se expresa usando el % en moles presente en dicho copolímero de LDPE de etileno con al menos comonomero(s) polar(es) (A2), puede entonces ser de al menos el 7,0 % en moles, preferentemente de al menos el 7,5 % en moles, más preferentemente del 8 a 15 % en moles, de unidades de comonomeros polares basado en los moles totales de monómeros polimerizables de dicho copolímero de LDPE (A2).

La polimerización a alta presión para producir dicho copolímero de LDPE (A2) y, respectivamente, (A3) del mismo, como se ha definido anteriormente, es una tecnología muy conocida en el campo de los polímeros y puede efectuarse en un reactor tubular o de autoclave, preferentemente, en un reactor tubular. Más detalles sobre la polimerización por radicales a alta presión se facilitan en el documento WO 93/08222. La polimerización del proceso a alta presión se realiza generalmente a presiones de 1200 a 3500 bar y temperaturas de 150 a 350 °C.

Naturalmente, cualquier mezcla de polímero (A2) también puede usarse en dicha composición de polímero injertable con silano C/C1/componente de polímero (i). Preferentemente, la composición (C), preferentemente dicha composición (C1), y componente de polímero (i) de la invención, comprende, preferentemente consiste, en un polímero (A2) que lleva restos de silano.

Dicho compuesto de silano insaturado (B) que es preferible para C/C1/componente de polímero (i), como se ha definido anteriormente, es preferentemente un compuesto de silano con funcionalidad vinilo, lo más preferentemente un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula

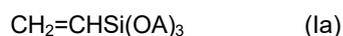


en la que

R^1 es un grupo hidrocarbilo etilénicamente insaturado, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi-hidrocarbilo, R^2 es un grupo hidrocarbilo saturado alifático, Y, que puede ser iguales o diferentes, es un grupo orgánico hidrolizable y q es 0, 1 o 2.

Ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado (I) son aquellos en los que R^1 es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxipropilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquil- o arilamino; y R^2 , si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Un compuesto de silano insaturado (I) preferido se representa por la fórmula



en la que A es un grupo hidrocarbilo que tiene 1-8 átomos de carbono, preferentemente 1-4 átomos de carbono. Los compuestos preferidos de fórmula (Ia), como dicho compuesto de silano (B) para la presente invención, son viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltrietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma(met)acriloxipropiltriethoxisilano y viniltriacetoxisilano, más preferentemente viniltrimetoxisilano o viniltrietoxisilano.

Dicho componente de polímero de base (A2), dicho compuesto de silano (B) y dicho componente de poliolefina (ii) opcional en dicha composición (C), preferentemente en dicha composición (C1), como se ha definido anteriormente, preferentemente para producir dicho componente de polímero injertado con silano (i), se corresponden con y pueden calcularse por un experto basándose en las cantidades de componente de polímero (i), componente de poliolefina (ii) y en la cantidad de restos de silano que van a proporcionarse para la composición de poliolefina final como se ha definido anteriormente y más adelante que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de la misma. Preferentemente, dicho compuesto de silano (B) se añade en la cantidad del 0,001 al 15 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 5,0 % en peso, lo más preferentemente del 0,1 al 2,0 % en peso, lo más preferentemente del 0,4 al 2,0 % en peso, lo más preferentemente del 0,6 al 2,0 % en peso, basado en el peso del componente de polímero (A2).

Dicho iniciador de dicha composición de polímero injertable con silano (C), preferentemente de la composición (C1), de la invención preferible para producir dicho componente de polímero injertado con silano (i) para dicha composición de poliolefina, puede ser cualquier agente adecuado para iniciar la reacción de injerto. Iniciadores preferibles contienen al menos un enlace -O-O- o al menos un enlace -N=N-. Ejemplos no limitantes del iniciador preferible son peróxidos orgánicos, tales como peróxido de di-terc-amilo, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano, 2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di(terc-butilo), peróxido de dicumilo, bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 4,4-bis(terc-butilperoxi)-valerato de butilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de dibenzoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano, o cualquier mezcla de los mismos. De éstos el peróxido de dicumilo es un peróxido preferible para la presente invención.

La cantidad de dicho iniciador usado en dicha composición (C), preferentemente en dicha composición (C1), como se ha definido anteriormente, preferentemente para producir dicho componente de polímero injertado con silano (i) para dicha composición de poliolefina, depende de la cantidad de dicho compuesto de silano (B) que se desea incorporar a dicho componente de polímero injertado con silano (i) y, respectivamente, a dicha composición de poliolefina de la invención, y puede determinarse por un experto. La cantidad de dicho iniciador puede

preferentemente variar en el intervalo del 0,05 al 0,5 % en moles basado en los monómeros polimerizables totales de dicho polímero de base (A2) y moles totales de dicho compuesto de silano (B).

Componente de copolímero de silano (i)

5 Aunque se prefiera el componente de polímero injertado con silano (i), dicha composición de poliolefina incluye también, entre otras, una realización en la que dicho (i) componente de polímero que lleva restos de silano es un copolímero de monómero con al menos un comonómero de silano y opcionalmente con uno o más comonómeros adicionales. Dicho (i) componente de polímero de esta realización adicional se denomina en el presente documento
10 componente de copolímero de silano (i). Dicho componente de copolímero de silano (i) es preferentemente dicho polímero de base (A2), como se ha definido anteriormente y más adelante, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo, que comprende adicionalmente uno o más comonómero(s) de silano. Dicho comonómero de silano es preferentemente dicho compuesto de silano (B), preferentemente dicho compuesto insaturado de fórmula I, más preferentemente de fórmula Ia, como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo.
15

Preferentemente, dicho componente de copolímero de silano (i) es como dicho componente (i) de polímero funcionalizado con silano (A2) como se ha definido anteriormente que incluye dichos subgrupos preferidos del mismo, que comprende además dichos comonómeros de silano como se han definido anteriormente que incluyen dichos subgrupos adicionalmente preferidos de los mismos.
20

Preparación de dicho componente de copolímero de silano (i)

25 Dicho componente de copolímero de silano (i) como dicho componente de polímero (i) de dicha composición de poliolefina puede obtenerse polimerizando unidades de monómero, tales como una olefina, más preferentemente etileno, preferentemente con uno o más (b) comonómero(s) polar(es), como se ha definido anteriormente para el polímero de base (A2) y subgrupos preferidos del mismo, para el C/C1/componente de polímero (i) preferido, y con al menos un comonómero de silano, que es preferentemente dicho compuesto de silano (B), preferentemente dicho compuesto de silano insaturado de fórmula I, más preferentemente de fórmula Ia, en "Preparación de dicho
30 componente de polímero injertado con silano (i)" como se ha definido anteriormente que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo, y en cantidades de dicho(s) comonómero(s) de silano y cualquier comonómero polar, si está presente, que se corresponden con y pueden calcularse basándose en las cantidades dadas en este respecto.

35 Componente de poliolefina (ii)

Dicho (ii) polímero de olefina que tiene al menos 3 átomos de carbono de dicha composición de poliolefina de la invención, como se ha definido anteriormente, es un homopolímero o copolímero de olefina, en el que dicha olefina tiene al menos tres átomos de carbono. Dicho componente de poliolefina (ii) puede ser una olefina de cadena lineal, recta o ramificada, o una olefina cíclica, y que puede tener al menos un enlace insaturado, tal como un doble enlace, o que puede ser olefina poliinsaturada, tal como un dieno o polieno, preferentemente una alfa-olefina (C3-C50) de cadena lineal, recta o ramificada, preferentemente alfa-olefina (C3-C20), más preferentemente una alfa-olefina que tiene 3 a 12 átomos de carbono.
40

45 En caso de copolímeros de olefina como dicho componente de poliolefina (ii), dicha olefina C3 o superior puede copolimerizarse con uno o más comonómero(s) distintos de dicha olefina C3 o superior, que pueden ser comonómero(s) de cadena lineal, recta o ramificada, o comonómero(s) cíclico(s), y que pueden tener al menos un enlace insaturado, tal como doble enlace, o que pueden ser comonómero(s) poliinsaturado(s), tal(es) como un dieno o polieno. Preferentemente, dicho(s) comonómero(s) son olefinas, preferentemente etileno u olefinas (C3-C50), tales como etileno o alfa-olefinas (C3-C20), más preferentemente etileno o alfa-olefinas (C3-C12), tales como etileno, buteno, hexeno, hepteno, octeno o deceno.
50

El componente de poliolefina (ii) preferido de dicha composición de poliolefina incluye homopolímeros de propileno, copolímeros al azar de propileno o copolímeros heterofásicos de propileno, además de homo- o copolímeros de buteno, que son todos muy conocidos en el campo de los polímeros.
55

En una realización preferible, dicho componente de poliolefina (ii) está seleccionado de homopolímeros de propileno, copolímeros al azar de propileno o copolímeros heterofásicos de propileno, o de mezclas de los mismos. Dicho copolímero heterofásico de propileno comprende una fase de matriz que puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno, y una fase elastomérica de copolímero de propileno, también conocida como parte de caucho, que está dispersa en dicha fase de matriz. El comonómero usado en dicho copolímero al azar de propileno y en dicha fase elastomérica de copolímero de propileno, y opcionalmente en dicha matriz de copolímero al azar de propileno, de un copolímero heterofásico de propileno como componente de poliolefina (i) es preferentemente etileno u olefina (C4-C20), incluso más preferentemente etileno o alfa-olefina (C4-C12), tal como etileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno o deceno, o cualquier mezcla de los mismos, preferentemente etileno y/o buteno.
60
65

Dicho copolímero al azar de propileno como dicho componente de poliolefina (ii) de la invención contiene preferentemente cantidades convencionalmente usadas de comonomero, por ejemplo, hasta el 30 % en peso de la cantidad de dicho componente de poliolefina (ii), por ejemplo, entre el 0,5 y el 20 % en peso, preferentemente 1,0 al 10 % en peso, más preferentemente entre el 2,0 y el 7 % en peso, incluso más preferentemente 2,5 al 5 % en peso, basado en la cantidad de dicho componente de poliolefina (ii). El contenido soluble en xileno (% en peso) de dicho copolímero de propileno al azar como dicho componente de poliolefina (ii) es preferentemente de hasta el 20 % en peso, preferentemente de hasta el 15 % en peso, por ejemplo, del 0,5 al 10 % en peso, basado en la cantidad de dicho componente de poliolefina (ii).

Dicho componente de homopropileno como dicho componente de poliolefina (ii) de dicha composición de poliolefina de la invención tiene normalmente un XS (en % en peso), por ejemplo, de inferior al 5 % en peso, tal como del 0,1 al 3 % en peso, basado en la cantidad de dicho componente de poliolefina (ii).

Dicho copolímero heterofásico de propileno como dicho componente de poliolefina (ii) comprende dicha fase de matriz de homo- o copolímero de propileno de hasta el 95 % en peso, preferentemente del 20 al 90 % en peso, dicha fase elastomérica de copolímero de propileno de hasta el 80 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso, basado en la cantidad de dicho copolímero heterofásico de propileno. En caso de que dicha fase de matriz de dicho copolímero heterofásico de propileno sea un copolímero al azar de propileno, entonces el contenido de comonomero y el contenido de XS (% en peso) de dicha fase de matriz es preferentemente como se ha definido anteriormente para dicho copolímero al azar como dicho componente de poliolefina (ii). En caso de que dicha fase de matriz sea un homopolímero de propileno, entonces dicho contenido de XS (% en peso) es preferentemente como se ha definido anteriormente para dicho componente de homopolímero de propileno como dicho componente de poliolefina (ii). Dicho copolímero heterofásico de propileno como dicho componente de poliolefina (ii) tiene normalmente solubles en xileno total (% en peso) de hasta el 50 % en peso, preferentemente de hasta el 30 % en peso, basado en la cantidad de dicho componente de poliolefina (ii).

Homopolímeros, polímeros al azar y heterofásicos adecuados de propileno (PP) como dicho componente de poliolefina (ii) de dicha composición de poliolefina de la invención son, por ejemplo, muy conocidos y están comercialmente disponibles o, alternativamente, pueden producirse usando, por ejemplo, procesos de polimerización convencionales que están bien documentados en la bibliografía. Por consiguiente, el polímero de polipropileno que puede usarse en la presente invención también puede producirse en un proceso de una etapa o de múltiples etapas, por ejemplo, como polimerización a granel, polimerización en fase gaseosa, polimerización en suspensión, polimerización en solución, y en el caso de un proceso de múltiples etapas en cualquier combinación de los mismos, en cualquier orden, usando catalizadores convencionales que incluyen catalizadores de Ziegler-Natta y de sitio único, tales como de metaloceno. En el caso de copolímero heterofásico de propileno, la matriz de homopolímero de propileno o copolímero al azar puede producirse, por ejemplo, en una única etapa o como un proceso de múltiples etapas descrito anteriormente y la parte (de caucho) elastomérica del copolímero de propileno puede producirse como una polimerización *in situ*, por ejemplo, en un reactor separado, por ejemplo, reactor en fase gaseosa en presencia del polímero de matriz producido en la etapa previa. Alternativamente, la parte de copolímero elastomérico de propileno puede combinarse mecánicamente con el material de fase de matriz, como es muy conocido en la técnica. Para polipropilenos adecuados como dicho (ii) componente y los procesos de preparación de los mismos se hace referencia a, por ejemplo, Nello Pasquini (Ed.) Polypropylene Handbook, Hanser, Munich, 2005, páginas 15 - 141.

Naturalmente, dicha composición de poliolefina de la invención puede comprender más de uno de dicho componente de poliolefina (ii) como se ha definido anteriormente, preferentemente comprende un componente de poliolefina (ii) que comprende, preferentemente consiste en, uno o más, preferentemente uno de un homopolímero de propileno, copolímero al azar de propileno o un copolímero heterofásico de propileno, como se han definido anteriormente.

Además, dicha poliolefina de la invención incluye también una realización en la que dicho componente de poliolefina (ii) se trata por reacción de radicales después del proceso de polimerización del mismo, preferentemente usando un agente(s) generador(es) de radicales libres para modificar adicionalmente las propiedades, tales como las propiedades reológicas, del mismo.

Preferentemente, dicho componente de poliolefina (ii), preferentemente dicho polipropileno como se ha definido anteriormente, de dicha composición de poliolefina tiene una temperatura de fusión de al menos 65 °C, tal como de al menos 80 °C, preferentemente de al menos 100 °C, más preferentemente de al menos 120 °C, por ejemplo de hasta 200 °C, preferentemente de entre 130 °C y 190 °C.

La MFR₂ (ISO 1133 a 230 °C, 2,16 kg de carga) de dicho componente de poliolefina (ii), preferentemente dicho polipropileno como se ha definido anteriormente, de dicha composición de poliolefina normalmente es de al menos 2,0 g/10 min, preferentemente de al menos 3,0 g/10 min y de hasta 150 g/10 min, preferentemente de 3,0 a 50 g/10 min, más preferentemente de 3,0 a 30 g/10 min.

Carga (iii) de la invención

Dicha composición de poliolefina de la invención comprende al menos negro de carbón (CB) que tiene un área

superficial específica como se ha definido anteriormente que se cree que contribuye al menos a la propiedad de quemadura reducida de dicha composición de poliolefina.

Como se ha mencionado anteriormente, el alto contenido de carga puede incorporarse en la composición de poliolefina debido a las propiedades reológicas altamente beneficiosas de dicha combinación de dichos componentes (i) y (ii).

Las propiedades adicionales, por ejemplo, tipo y cantidad de dicho CB como dicha carga (iii) de la invención, no están limitadas y pueden seleccionarse dependiendo de la aplicación final de dicha composición de poliolefina.

Preferentemente, dicho negro de carbón es eléctricamente conductor. En una realización preferible de dicha composición de poliolefina de la invención que es adecuada, entre otras cosas, para un material de capa semiconductor de un cable, dicha composición de poliolefina comprende (iii) negro de carbón como se ha definido anteriormente en una cantidad que proporciona una resistividad volumétrica de menos de 500000 Ω cm, preferentemente de menos de 100000 Ω cm, cuando se mide a 23 y/o 90 °C, a dicha composición de poliolefina. Alternativamente, cuando la resistividad volumétrica de CC se mide según ISO 3915 usando una placa reticulada, entonces dicha composición de poliolefina comprende dicho (iii) CB en una cantidad que proporciona una resistividad volumétrica de menos de 5000 Ω cm, preferentemente de menos de 1000 Ω cm, tal como de menos de 500 Ω cm, más preferentemente de menos de 100 Ω cm, cuando se mide a 23 °C, o menos de 50000 Ω cm, preferentemente de menos de 10000 Ω cm, tal como de menos de 5000 Ω cm, más preferentemente de menos de 1000 Ω cm, cuando se mide a 90 °C, para dicha composición de poliolefina.

Las (iii) cantidades de CB preferidas son como se han dado anteriormente o en las reivindicaciones en relación con dicho contenido de carga (iii) opcional de dicha composición de poliolefina de la invención.

El negro de carbón como dicha carga (iii) de la invención puede tener un tamaño de partícula primario medio aritmético de al menos 20 nanómetros, preferentemente de al menos 29 nanómetros, hasta 70 nanómetros, cuando se mide usando microscopía electrónica de transmisión como se describe en ASTM D 3849-95a, procedimiento D de dispersión.

Más preferentemente, dicho negro de carbón como dicha carga (iii) de la invención tiene un índice de absorción de DBP (ftalato de dibutilo) de 80 a 300 $\text{cm}^3/100$ g, preferentemente inferior a 180 $\text{cm}^3/100$ g, cuando se mide según ASTM D 2414-06a.

Ejemplos no limitantes de negros de carbón como dicha carga (iii) de la invención son, por ejemplo, calidades de negros de carbón descritas con los códigos ASTM Nxxx, negro de Ensaco, suministrado, por ejemplo, por Timcal, negro de acetileno de Timcal, negro de horno y negro de Ketjen. Negros de carbón preferibles como dicha carga (iii) de la invención son negro de Ensaco suministrado, por ejemplo, por Timcal, negro de carbón de horno. Ejemplos de CB como dicha carga (iii) se desvelan, por ejemplo, en el documento WO 98/014516 (= EP 929606). Otros negros de carbón adecuados para la presente invención también son aquellos descritos, por ejemplo, en el documento EP1065672.

Dicha composición de poliolefina también puede contener una o varias de otras carga(s) (iii) que incluyen cualquier compuesto sólido orgánico e inorgánico que son entendidos y convencionalmente usados en el estado de la técnica dentro del significado de "carga". Preferentemente, dicha carga (iii) de dicha composición de poliolefina consiste en negro de carbón.

Componentes adicionales de dicha composición de poliolefina de la invención

Dicha composición de poliolefina de la invención puede comprender adicionalmente componentes adicionales tales como polímeros adicionales o preferentemente aditivos, tales como al menos antioxidante(s). Dicho antioxidante es preferentemente un compuesto, o una mezcla de tales compuestos, compuesto que es neutro o ácido, y puede ser un compuesto de difenilamina, un compuesto de quinolina, un compuesto que comprende un grupo fenol estéricamente impedido o un compuesto que comprende grupo(s) de azufre alifático(s) o aromático(s). Antioxidantes particularmente adecuados para dicha composición de poliolefina de la invención se desvelan, entre otros, en los documentos WO2005003199A1 y EP 1 254 923.

Como ejemplos no limitantes adicionales pueden mencionarse aditivos, tales como uno o más de estabilizadores, por ejemplo, estabilizadores de la tensión, adyuvantes de procesamiento, retardantes de la quemadura, reforzadores de la reticulación o retardantes del árbol del agua, lubricantes o cualquier mezcla de los mismos.

Los aditivos pueden usarse, entre otras cosas, en cantidades convencionales y de un modo muy conocido en la técnica. Preferentemente, el antioxidante está preferentemente presente en la composición en una cantidad del 0,01 al 3 % en peso, más preferentemente del 0,05 al 2 % en peso, y lo más preferentemente del 0,08 al 1,5 % en peso, basado en la cantidad de dicha composición de poliolefina de la invención.

Preferentemente, dicha composición de poliolefina de la invención carece de, es decir, no contiene, hidróxido metálico que comprenda aditivos, tales como retardantes de la llama, que comprenden un hidróxido metálico.

Preferentemente, los componentes de polímero presentes en dicha composición de poliolefina consisten en dicho componente de polímero (i) y componente de poliolefina (ii) como componentes de polímero, es decir, ningún otro componente de polímero está presente, y comprenden además dicha carga (iii) y opcionalmente aditivos, preferentemente al menos un antioxidante.

5

Proceso de preparación de dicha composición de poliolefina ("PROCESO")

Además, la invención proporciona un proceso para producir dicha composición de poliolefina como se ha definido anteriormente o más adelante en las reivindicaciones, en el que dicho proceso comprende una etapa de mezclar

10

- dicho componente de polímero (i) que es un polímero (A2) que lleva restos de silano
- dicho componente de poliolefina (ii) que es un polímero de olefina que tiene al menos 3 átomos de carbono, y
- dicha carga (iii) que es dicho negro de carbón como se ha definido anteriormente, juntos en un dispositivo de mezcla, y normalmente recuperar la composición de poliolefina obtenida de un modo convencional. Dicho proceso de preparación de dicha composición de poliolefina también se denomina en el presente documento "PROCESO".

15

Por consiguiente, todos o parte de dichos componentes de dicha composición de poliolefina pueden añadirse, es decir, introducirse, juntos, al mismo tiempo, a dicho etapa de mezcla, es decir, combinación, de la invención, o cada uno o parte de dichos componentes puede añadirse por separado, en cualquier orden de adición, en una o más etapas de adición posteriores durante dicha etapa de mezcla.

20

Preferentemente, en dicho PROCESO, al menos dicho componente de polímero (i) se añade primero a dicha etapa de mezcla de la invención. Esta etapa de adición se denomina en el presente documento "primera etapa de mezcla".

25

En la primera realización preferible (C) de dicho PROCESO, al menos dicho componente de polímero (i) y dicho componente de poliolefina (ii) se añaden juntos en dicha primera etapa de mezcla de dicha etapa de mezcla del PROCESO.

30

Es evidente para un experto que componentes adicionales tales como polímeros y/o aditivos adicionales, tales como aquellos enumerados anteriormente, preferentemente al menos un antioxidante, pueden añadirse en dicha primera etapa de mezcla y/o añadirse en dicha una o más etapas de adición posteriores, es decir, de mezcla.

35

Dicha etapa de mezcla puede llevarse a cabo en cualquier mezcladora, es decir, dispositivo de combinación, tal como una prensa extrusora o mezcladora convencional como se ha descrito anteriormente en relación con la preparación de dicha composición de polímero injertable con silano (C), como se ha definido anteriormente que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo. La mezcla se efectúa a una temperatura elevada que está por encima de la temperatura de fusión de los componentes de polímero presentes en dicha composición de poliolefina de la invención y preferentemente por debajo de una descomposición no deseada de cualquiera de dicha composición de poliolefina de la invención. La temperatura de mezcla preferible está por encima de 100 °C, preferentemente por encima de 150 °C, normalmente por debajo 230 °C, más preferentemente de 150 a 190 °C.

40

El componente de polímero (i) y el componente de poliolefina (ii) pueden prepararse independientemente antes de la etapa de mezcla del PROCESO, o durante el PROCESO.

45

Preferentemente, dichos restos de silano presentes en la composición de poliolefina final de la invención se introducen durante el PROCESO, produciendo dicho componente de polímero (i), más preferentemente injertando con silano dichos restos de silano funcionales en el polímero de base (A2) del componente de polímero (i) como se ha definido anteriormente, *in situ* durante el PROCESO.

50

Por consiguiente, es preferible que el PROCESO comprenda una etapa de producir dicho componente de polímero (i) en dicha primera etapa de mezcla o en dicha(s) etapa(s) de mezcla posterior(es) durante la etapa de mezcla del PROCESO, y opcionalmente en presencia de uno o ambos de dicho componente de poliolefina (ii) y dicha carga (iii).

55

En una realización preferida (C1) del PROCESO se produce dicha composición de poliolefina, que comprende dicho componente de polímero injertado con silano (i) como se ha definido anteriormente que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo. Más preferentemente, dicho componente de polímero injertado con silano (i) se produce durante la etapa de mezcla de dicho PROCESO añadiendo los componentes de dicha composición de polímero injertable con silano (C), como se ha definido anteriormente, en dicha primera etapa de mezcla e injertando con silano bajo mezcla de dicho compuesto de silano (B) en dicho polímero (A2) en presencia de dicho iniciador, más preferentemente añadiendo los componentes de dicha composición injertable con silano (C1) como se ha definido anteriormente e injertando con silano dicho compuesto de silano (B) en dicho polímero (A2) en presencia de dicho iniciador y en presencia de dicho componente de poliolefina (ii). En el caso de la composición preferida (C1) también puede producirse rotura de la viscosidad y/o injerto de dicho componente de poliolefina (ii) debido a la acción de dicho iniciador y dicho componente de poliolefina (ii), como se conoce en la técnica. Dicho componente de poliolefina (ii) es preferentemente un homopolímero de propileno, un copolímero al azar de propileno o un

65

copolímero heterofásico de propileno, o cualquier mezcla de los mismos, como se ha definido anteriormente que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo.

5 Dicha carga (iii) se añade preferentemente en dicha(s) etapa(s) de mezcla posterior(es) durante dicha etapa de mezcla del PROCESO.

10 Después de la etapa de mezcla, la composición de poliolefina obtenida de la invención se recupera de una manera conocida y preferentemente se peletiza en una etapa de peletización muy conocida posterior como parte de dicho proceso de preparación. Las pellas obtenidas que comprenden dicha composición de poliolefina se recuperan para uso adicional en diversas aplicaciones finales, preferible en la producción de cables. Dicha etapa de peletización puede llevarse a cabo, por ejemplo, en equipo de peletización convencional, tal como prensa extrusora, como es muy conocido.

15 Por consiguiente, la invención proporciona además pellas que comprenden dicha composición de poliolefina de la invención. El término "pellas" es muy conocido e incluye en el presente documento cualquier forma de polvo, gránulo o pella de cualquier forma de dicha composición de poliolefina de la invención, y así tales polvos, gránulos y pellas de dicha composición de poliolefina de la invención también están cubiertos por la presente invención. Dichas pellas de la invención tienen excelente estabilidad durante el almacenamiento.

20 Alternativamente, el PROCESO puede llevarse a cabo discontinuamente o de manera continua. Opcionalmente, el PROCESO puede integrarse directamente en una línea de producción de un producto que se produce usando dicha composición de poliolefina de la invención. Dicha línea de producción es preferentemente una línea de producción de cables. En esta realización alternativa, el proceso y equipo de la invención está naturalmente precedido de la etapa de producción y la línea de producción de dicho producto intermedio y/o producto final, por lo que después de dicha etapa de mezcla la composición de poliolefina obtenida se procesa adicionalmente dando un producto final, tal como una capa de cable.

Composición de poliolefina reticulable

30 En una realización preferida de dicha composición de poliolefina de la invención, dicha composición de poliolefina es reticulable por silano y se denomina en el presente documento composición de poliolefina reticulable por silano.

35 Además, en dicha composición de poliolefina reticulable por silano, dicho(s) grupo(s) silano funcional(es), es decir, restos de silano, de dicho componente de polímero (i) son reticulables por silano, más preferentemente son grupo(s) silano hidrolizable(s) reticulable(s) por silano.

Por consiguiente, se proporciona una composición de poliolefina reticulable por silano que comprende dicho componente (i) de polímero reticulable por silano (A2), dicho componente de poliolefina (ii) y dicha carga (iii).

40 En la realización más preferida, dicho componente (i) de polímero reticulable por silano (A2) de dicha composición de poliolefina reticulable por silano comprende, preferentemente consiste en, dicho copolímero de LDPE injertado con silano con al menos comonomero(s) polar(es) (A2) del componente (i), incluso más preferentemente dicho copolímero de LDPE de etileno y al menos comonomero(s) polar(es) (A3), como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de los mismos, que es reticulable por silano, y se denomina en el presente documento polímero injertado con silano reticulable por silano (A2). En esta realización, dicho(s) grupo(s) silano funcional(es) presente(s) en el componente de polímero (i) son grupos silano hidrolizables que son reticulables por hidrólisis y posterior condensación.

50 Los grupos silano hidrolizables preferidos de dicha composición de poliolefina reticulable de la invención comprenden, preferentemente consisten en, grupos silano hidrolizables que se proporcionan por dicho compuesto de silano (B) durante la preparación de dicho componente de polímero injertable con silano (i) de dicha composición de poliolefina, más preferentemente usando dicha composición de polímero injertable con silano (C), más preferentemente usando dicha composición de polímero injertable con silano (C1), preferentemente durante dicho PROCESO, como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo.

55 El grado de reticulación depende de y puede controlarse por la cantidad de dicho compuesto (B) que proporciona dichos grupos silano reticulables. La cantidad de dicho compuesto de silano (B) no está así limitada y puede variarse dependiendo, entre otras cosas, del grado de reticulación que se desea para la composición de poliolefina reticulada final de la invención.

60 Además, se proporcionan pellas reticulables por silano que contienen dicha composición de poliolefina reticulable por silano que comprende dicho componente (i) de polímero reticulable por silano, preferentemente, injertado con silano (A2) como se ha definido anteriormente, incluso más preferentemente dicho copolímero de LDPE de etileno injertado con silano reticulable por silano y el al menos comonomero(s) polar(es) (A3) del componente (i), como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo.

65

Dicha composición de poliolefina reticulable por silano puede comprender además un agente de reticulación por silano para reticular por silano dicha composición en una etapa de reticulación posterior como se describe más adelante. En una realización preferida, sin embargo, dicha composición de poliolefina reticulable de la invención, que se recupera para uso adicional, por ejemplo para producir productos que comprenden dicha composición de poliolefina, no comprende agente de reticulación por silano añadido, es decir, no se añade agente de reticulación por silano a dicha composición antes de dicha etapa de recuperación, por ejemplo, dicho etapa de peletización. Así, preferentemente, dichas pellas de dicha composición de poliolefina reticulable no comprenden, es decir, carecen de, agente de reticulación por silano. La composición de poliolefina reticulable de la invención se pone preferentemente en contacto con una reticulación por silano con dicho agente de reticulación por silano durante la etapa de reticulación por silano real de dicha composición de polímero como se describe después más adelante.

Proceso de reticulación de dicha composición de poliolefina reticulable de la invención

La invención proporciona además un proceso de reticulación por silano para preparar una composición de poliolefina reticulada por silano de la invención, proceso que comprende una etapa de reticular por silano dicha composición de poliolefina reticulable por silano de la invención como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de la misma, en presencia de agente de reticulación por silano. Preferentemente, dichos grupos silano reticulables que están presentes en dicha composición de poliolefina son grupos silano hidrolizables que se reticulan mediante hidrólisis y posterior condensación en presencia de un catalizador de condensación de silanol y agua de un modo conocido en la técnica.

Dicho agente de reticulación por silano adecuado para la composición de poliolefina reticulable por silano de la invención es preferentemente un catalizador de condensación de silanol seleccionado de carboxilatos de metales, tales como estaño, cinc, hierro, plomo y cobalto; bases orgánicas; ácidos inorgánicos; y ácidos orgánicos, más preferentemente carboxilatos de metales, tales como estaño, cinc, hierro, plomo y cobalto, o un ácido orgánico, que es preferiblemente un ácido sulfónico orgánico, más preferentemente, un ácido sulfónico orgánico que comprende 10 átomos de C o más, más preferentemente 12 átomos de C o más, y lo más preferentemente 14 átomos de C o más, comprendiendo el ácido sulfónico además al menos un grupo aromático que puede ser, por ejemplo, un grupo benceno, naftaleno, fenantreno o antraceno. En el ácido sulfónico orgánico pueden estar presentes uno, dos o más grupos ácido sulfónico. El ácido sulfónico preferido es el ácido sulfónico orgánico aromático que comprende el elemento estructural:



siendo Ar un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido, y siendo x al menos 1, o un precursor del ácido sulfónico de fórmula (II) que incluye un anhídrido de ácido del mismo o un ácido sulfónico de fórmula (II) que se ha proporcionado con un grupo(s) protector(es) hidrolizable(s), por ejemplo, un grupo acetilo que puede eliminarse mediante hidrólisis.

El catalizador de condensación de silanol preferido puede comprender la unidad estructural según la fórmula (II) una o varias veces, por ejemplo, dos o tres veces. Por ejemplo, dos unidades estructurales según la fórmula (II) pueden ligarse entre sí mediante un grupo de unión tal como un grupo alquileo.

Preferentemente, Ar es un grupo arilo que está sustituido con al menos un grupo hidrocarbilo C₄ a C₃₀, más preferentemente grupo alquilo C₄ a C₃₀.

El grupo arilo Ar es preferentemente un grupo fenilo, un grupo naftaleno o un grupo aromático que comprende tres anillos condensados tales como fenantreno y antraceno.

Preferentemente, en la fórmula (II) x es 1, 2 o 3, y más preferentemente x es 1 o 2.

Además, preferentemente el compuesto usado como catalizador de condensación de silanol del ácido sulfónico aromático orgánico tiene de 10 a 200 átomos de C, más preferentemente de 14 a 100 átomos de C.

Los compuestos actualmente más preferidos son ácido dodecibencenosulfónico y ácido tetrapropilbencenosulfónico. Catalizadores de condensación de silanol preferibles para su uso en la presente invención se describen, por ejemplo, en aquellos mencionados en el documento EP736065. Alternativamente, también puede usarse catalizador de ácido sulfónico como se describe en los documentos EP 1 309 631 y EP 1 309 632. La cantidad de dicho catalizador de condensación de silanol usada en dicho proceso de reticulación por silano de la invención normalmente es del 0,0001 al 6,0 % en peso, más preferentemente del 0,001 al 2,0 % en peso, y más preferentemente del 0,02 al 0,5 % en peso, basado en la cantidad del material de polímero reticulable.

La etapa de reticulación se efectúa a una temperatura elevada. La etapa de reticulación por silano preferible normalmente se lleva a cabo por debajo 100 °C, preferentemente por debajo de 80 °C, más preferentemente entre 60 y 80 °C. Si se usa dicho catalizador de condensación de silanol preferible como se ha definido anteriormente, dicha etapa de reticulación se lleva a cabo en presencia de agua líquida o vapor, es decir, vapor de agua, o ambos, preferentemente al menos vapor de agua, como es muy conocido en la técnica. Dicha reticulación por silano puede efectuarse de un modo convencional usando un equipo convencional.

Composición de poliolefina reticulada de la invención

Así, la invención proporciona además dicha composición de poliolefina reticulada por silano que comprende dicho componente de polímero reticulado por silano (i), como se ha definido anteriormente o más adelante, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo, y que puede obtenerse preferentemente por dicho proceso de reticulación por silano de la invención como se ha definido anteriormente.

Como ya se ha mencionado anteriormente, debido a que es posible que dicha composición de poliolefina de la invención incorpore una alta cantidad de grupos silano hidrolizables dentro de dicho (i) componente de polímero que lleva restos de silano durante dicho proceso de preparación de dicho componente de polímero (i) que lleva grupos silano hidrolizables, preferentemente de dicho componente de polímero injertado con silano (i), más preferentemente usando dicha composición de polímero injertable con silano (C1), como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo, por lo que puede obtenerse un alto grado de reticulación, por lo que puede medirse dicha propiedad de alargamiento por deformación en caliente de dicha composición de poliolefina reticulada.

Preferentemente, dicha composición de poliolefina reticulada por silano de la invención tiene una o más de las siguientes propiedades:

- característica (a) tiene un contenido de gel superior al 35,0 % en peso, preferentemente del 37,0 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente de menos del 70 % en peso, incluso preferentemente de menos del 60 % en peso, lo más preferentemente de entre el 40,0 % en peso y el 50,0 % en peso, cuando se mide como se define más adelante en "Métodos de determinación", usando una muestra que consiste en dicha composición de poliolefina reticulada por silano,
- característica (b) tiene un alargamiento por deformación en caliente de menos del 200 %, preferentemente de menos del 175 %, preferentemente de menos del 100 %, en alguna realización puede tener incluso tan solo menos del 60 %, por ejemplo del 1 al 60 %, cuando se mide según IEC 60811-2-1 a 200 °C con una carga de 0,1 MPa, más preferentemente con una carga de 0,2 MPa, usando una muestra de capa de cable que tiene un espesor de 1,0 mm y consiste en dicha composición de poliolefina reticulada por silano de la invención, como se describe más adelante en "Métodos de determinación", o
- característica (c) comprende un componente de polímero reticulado por silano (i), en el que dicho polímero de base (A2) es polímero (A2) funcionalizado con silano reticulable por silano, preferentemente injertado con silano, que está reticulado por silano, y se denomina en el presente documento componente (i) de polímero injertado con silano reticulado por silano (A2), lo más preferible copolímero de LDPE con al menos comonomero(s) polar(es) (A3) del componente (i), preferentemente
- es según al menos dichas características (a) y (c) anteriores, más preferentemente según dichas características (a), (b) y (c) anteriores. Así, en esta realización, dicha composición de poliolefina reticulada de la invención es según dicha (1) primera alternativa, dicha (2) segunda alternativa o dicha (3) tercera alternativa, preferentemente según dicha (1), (2) y (3) alternativa, de dicha composición de poliolefina de la invención, como se ha definido anteriormente, que está reticulada preferentemente según dicho proceso de reticulación de la invención como se ha definido anteriormente. La composición de poliolefina de esta realización es muy ventajosa para aplicaciones de A y C, particularmente para aplicaciones de cables semiconductores.

III. Aplicaciones finales de la invención

1. Productos

Dicha composición de poliolefina de la invención es altamente viable en una amplia variedad de aplicaciones finales de polímeros. Por consiguiente, la invención proporciona además un producto que comprende la composición de poliolefina de la invención como se ha definido anteriormente y más adelante. La presente poliolefina de la invención también es altamente ventajosa para formar productos finales con alto contenido de carga.

1.1 Cable

En una realización preferible, dicho producto de la invención es un cable que comprende un conductor rodeado por una o más capas, en el que al menos una capa comprende dicha composición de poliolefina de la invención como se ha definido anteriormente, preferentemente al menos una capa reticulable por silano que comprende dicha composición de poliolefina reticulable por silano, como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones más adelante, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de la misma.

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

En la realización preferida de dicho cable de la invención, dicho cable es un cable de potencia semiconductor que comprende un conductor rodeado por al menos una capa semiconductor interna, una capa de aislamiento y una

capa semiconductor externa, en ese orden, en el que al menos una de dichas capas semiconductor interna y externa, preferentemente al menos dicha capa semiconductor externa, comprende dicha composición de poliolefina reticulable por silano como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones más adelante, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de la misma, en la que dicha carga (iii) es dicho negro de carbón eléctricamente conductor, como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de la misma. Dicho cable de potencia puede estar opcionalmente rodeado por una capa de recubrimiento. Más preferentemente, al menos dicha capa semiconductor externa de dicho cable de potencia comprende dicha composición de poliolefina reticulable por silano, en la que dicho (i) componente de polímero (A2) que lleva restos de silano es dicho copolímero de polímero DPE injertado con silano reticulable por silano con al menos comonomero(s) polar(es) (A2) del componente (i), lo más preferentemente dicho componente (i) de copolímero injertado con silano reticulable por silano (A3) como se ha definido anteriormente que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo. Más preferentemente, en esta realización, dicha capa semiconductor externa es extraíble.

En el contexto de la presente invención, un cable de baja tensión (LV) es un cable que opera a tensiones de 500 V a 3,6 kV. Un cable de potencia se define en el presente documento por ser un cable que transfiere energía que opera a cualquier tensión, que normalmente opera a tensiones superiores a 3,6 kV. La tensión aplicada al cable de potencia puede ser alterna (CA), continua (CC) o transitoria (impulso). En una realización preferida, el cable de potencia preparado según la presente invención está operando a tensiones de 3,6 kV a 36 kV y se conocen como cables de potencia de tensión media (MV). Dicha composición de poliolefina de la invención se usa preferentemente para dichas aplicaciones de cables de LV o MV, más preferentemente para MV.

Proceso de preparación de dicho 1. Producto de la invención

Así, la presente invención proporciona además un proceso para producir un producto usando dicha composición de poliolefina como se ha definido anteriormente o más adelante en las reivindicaciones, más preferentemente dicha composición de poliolefina reticulada por silano como se ha definido anteriormente.

Proceso de preparación de dicho 1.1 Cable

Preferentemente, se proporciona un proceso para producir un cable que comprende las etapas de aplicar sobre un conductor, preferentemente por (co)extrusión, una o más capas que comprenden una composición de polímero, en el que al menos una capa comprende dicha composición de poliolefina como se ha definido anteriormente que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de la misma, que comprende lo más preferentemente dicho componente (i) de polímero injertado con silano (A2) como se ha definido anteriormente que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo.

El término "(co)extrusión" significa en el presente documento que, en el caso de dos o más capas, dichas capas pueden extruirse en etapas separadas, o al menos dos o todas de dichas capas pueden coextruirse en una misma etapa de extrusión, como es muy conocido en la técnica.

En dicho proceso de la invención, los componentes de un material de capa pueden mezclarse en una mezcladora separada antes de introducirse a la prensa extrusora para producir dichas capas o añadirse directamente a una prensa extrusora y mezclarse en ella antes de formar una capa. Componentes adicionales, tales como aditivos, preferentemente como se ha definido anteriormente, que incluyen dichos subgrupos adicionalmente preferidos de los mismos, pueden añadirse durante la etapa de mezcla. Dicha etapa de mezcla se lleva a cabo a temperatura elevada, que normalmente es por encima del punto de fusión de los componentes de polímero del material de capa, por ejemplo de al menos 20 °C, preferentemente de al menos 25 °C, por encima del punto de fusión de dichos componentes de polímero del material de capa, y preferentemente dicha temperatura de mezcla se mantiene por debajo de 200 °C. Dicho material de capa mixto fundido se (co)extruye entonces sobre un conductor de un modo muy bien conocido en el campo. Pueden usarse prensas extrusoras y mezcladoras convencionales en el proceso de la invención.

En una realización más preferible de dicho proceso de preparación de cables de la invención, dicha composición de poliolefina reticulable por silano, que comprende preferentemente dicho componente (i) de polímero injertado con silano reticulable por silano (A2), lo más preferentemente (A3), como se ha definido anteriormente, se aplica sobre un conductor para producir al menos una de las una o más capas de cable, más preferentemente para producir una o más de las capas seleccionadas de una capa semiconductor, una capa de aislamiento y una capa de recubrimiento, más preferentemente, para producir al menos dicha capa semiconductor, incluso más preferentemente para producir al menos dicha capa semiconductor externa, que es preferentemente extraíble, de un cable de potencia reticulable por silano de la invención que comprende un conductor, una capa semiconductor interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductor externa, en ese orden, como se ha definido anteriormente en "1.1 Cable".

Proceso de reticulación de dicho 1. Producto final o dicho 1.1 Cable

El producto reticulable por silano preferido obtenido normalmente se reticula antes de uso en la aplicación final del mismo. Por consiguiente, se proporciona un proceso para reticular un producto reticulable por silano, en el que dicho producto que comprende dicha composición de poliolefina reticulable por silano, como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de la misma, se reticula en presencia de un agente de reticulación por silano, preferentemente un agente de reticulación por silanol, más preferentemente dicho agente de reticulación de fórmula (II), como se ha definido anteriormente.

Más preferentemente, se proporciona un proceso para reticular dicho cable reticulable por silano, como se ha definido anteriormente y en "1.1 Cable", que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo, y que puede obtenerse preferentemente por el proceso de preparación de cables como se define abajo, en el que dicho proceso comprende una etapa de reticular por silano dicha composición de poliolefina reticulable por silano, como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de la misma, que está presente en dicha una o más capas de dicho cable reticulable por silano, en presencia de un agente de reticulación por silano, preferentemente un catalizador de condensación de silanol como se ha definido anteriormente, y agua. El proceso preferido para reticular es un proceso para reticular dicho cable semiconductor reticulable por silano como se ha definido anteriormente en "1.1. Cable" y "Preparación de dicho 1.1. Cable".

Dicha etapa de reticulación de la invención puede llevarse a cabo de un modo conocido en la técnica para reticular por silano capas de cable usando, por ejemplo, un equipo de reticulación por silano convencional, por ejemplo, baño de agua o de vapor. Preferentemente, dicha reticulación por silano se lleva a cabo a temperaturas elevadas, preferentemente a una temperatura de por debajo de 100 °C, más preferentemente de 60 a 80 °C, como se ha definido anteriormente. El agente de reticulación por silano de cables normalmente se proporciona por la capa de aislamiento, si está presente, y preferentemente la capa de aislamiento está presente, en la que el agente de reticulación por silano está presente en dicha capa de aislamiento en una cantidad del 0,0001 al 6,0 % en peso, preferentemente del 0,001 al 2,0 % en peso, más preferentemente del 0,02 al 0,5 % en peso, basado en la cantidad del material de capa de aislamiento.

Finalmente, la invención también proporciona dicho cable reticulado por silano que comprende al menos una capa que comprende dicha composición de poliolefina reticulada por silano, como se ha definido anteriormente, que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos de la misma. Más preferentemente, dicho cable reticulado por silano es un cable semiconductor reticulado por silano rodeado por al menos una capa semiconductor que comprende dicha composición de poliolefina reticulada por silano de la invención que comprende dicho componente de polímero injertado con silano reticulado por silano (i) como se ha definido anteriormente, preferentemente en "1.1 Cable", que incluye dichos subgrupos adicionalmente preferidos del mismo, y que preferentemente puede obtenerse por dicho proceso de reticulación de la invención como se ha definido anteriormente bajo este título.

Métodos de determinación

A menos que se establezca de otro modo en la descripción o reivindicaciones, los siguientes métodos se usaron para medir las propiedades que se definen generalmente anteriormente y en las reivindicaciones, y en los ejemplos más adelante. Las muestras se prepararon según patrones dados, a menos que se establezca de otro modo.

- % en peso: Significa % en peso
- Densidad: La densidad se midió según ISO 1183D y ISO1872-2 para la preparación de muestras.
- Velocidad de flujo del fundido, MFR₂: Se determinó para homo- y copolímeros de etileno y para la composición de poliolefina según ISO 1133 a 190 °C usando 2,16 kg de carga y para homo- y copolímeros de propileno según ISO 1133 a 230 °C, 2,16 kg de carga. MFR₂₁: Para polietileno según ISO1133 a 190 °C a una carga de 21,6 kg
- XS (% en peso): Se determinaron solubles fríos en xileno para homo- y copolímeros de propileno a 23 °C según ISO 6427. Los solubles en xileno se definen como el porcentaje en peso que permanece en solución después de que la muestra de polímero se disuelva en xileno caliente y la solución se deje enfriar a 23 °C.
- WVTR: Se midió la tasa de transmisión de vapor de agua al 90 % de humedad relativa y 38 °C de temperatura según el método ASTM E96.
- Resistividad volumétrica: La resistividad volumétrica del material semiconductor se mide sobre cables de polietileno reticulados según ISO 3915 (1981). Especímenes de cables que tienen una longitud de 13,5 cm se acondicionan a 1 atm y 60 ± 2 °C durante 5 ± 0,5 horas antes de la medición. La resistencia de la capa semiconductor externa se mide usando un sistema de cuatro terminales usando alambres de metal presionados contra la capa semiconductor. Para medir la resistencia de la capa semiconductor interna es necesario cortar el cable en dos mitades, quitando el conductor metálico. La resistencia entre la pasta de plata conductora aplicada sobre los extremos del espécimen se usa entonces para determinar la resistividad volumétrica de la capa semiconductor interna. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y 90 °C.

Se usan los mismos procedimientos para determinar la resistividad volumétrica de las composiciones que todavía no se han reticulado.

- Área superficial (m^2/g): Según ASTM D 4820-99 (BET, adsorción de N_2)
 - Índice de adsorción de aceite (ftalato de dibutilo): El índice de adsorción de DBP de las muestras de negro de carbón se midió según ASTM D2414-06a.
 - Índice de yodo: El índice de yodo de las muestras de negro de carbón se midió según ASTM D1510-07.
- 5
- Tamaño de partícula primario promedio: ASTM D 3849-95a usando microscopía electrónica.
 - Temperatura de fusión, temperatura de cristalización (T_{cr}) y grado de cristalinidad: La temperatura de fusión T_m de los polímeros usados se midió según ASTM D3418. Se midieron T_m y T_{cr} con calorimetría diferencial de barrido (DSC) en Mettler TA820 en muestras de $3 \pm 0,5$ mg. Tanto las curvas de cristalización como de fusión se obtuvieron para barridos de enfriamiento y calentamiento de 10 °C/min entre -10 a 200 °C. Las temperaturas de fusión y de cristalización se tomaron como los picos de endotermas y exotermas. El grado de cristalinidad se calculó comparando con el calor de fusión de un polímero perfectamente cristalino del mismo tipo de polímero, por ejemplo, para polietileno, 290 J/g.
- 10
- Contenido de comonomero: El (Los) contenido(s) de comonomero del componente de polímero (i), tal como los contenidos de comonomero polar del componente de polímero (i), se calcularon basándose en el contenido de componente de polímero (i), y el (los) contenido(s) de comonomero del componente de poliolefina (ii) se calcularon basándose en el contenido de componente de poliolefina (ii), como es evidente para un experto. Se determinó el contenido de silano basándose en la cantidad combinada de componente de polímero (i) y componente de poliolefina (ii) como se describe en la descripción usando la metodología de más adelante.
- 15
- 20
- Contenido (% en moles) de restos de silano funcionales ($(Si(Y)_{3-q})$) usando análisis de fluorescencia de rayos X: Se comprimió la muestra de pella dando una placa de 3 mm de espesor (150 °C durante 2 minutos, bajo presión de 5 bar y se enfrió hasta temperatura ambiente). Se analizó el contenido de átomos de Si por XRF, PW1480/10 (suministrado por Phillips).
- 25
- En un método alternativo y más preferible: Se analizó el contenido de átomos de Si por XRF dispersivo de longitud de onda (espectrómetro de rayos X secuencial AXS S4 Pioneer suministrado por Bruker). Se comprimió la muestra de pella dando una placa de 3 mm de espesor (150 °C durante 2 minutos, bajo presión de 5 bar y se enfrió hasta temperatura ambiente).
- 30
- Generalmente, en el método de XRF, la muestra se irradia por ondas electromagnéticas con longitudes de onda de $0,01-10$ nm. Los elementos presentes en la muestra emitirán entonces radiación de rayos X fluorescente con energías discretas que son características para cada elemento. Midiendo las intensidades de las energías emitidas, puede realizarse análisis cuantitativo. Los métodos cuantitativos se calibran con compuestos con concentraciones conocidas del elemento de interés, por ejemplo, preparados en una mezcladora Brabender.
- 35
- Los resultados de XRF muestran el contenido total (% en peso) de Si y entonces se calcula y expresa en el presente documento como el contenido en % en moles de restos de silano funcionales ($(Si(Y)_{3-q})$).
- Contenido (% en peso y % en moles) de comonomero polar: Se determinó el contenido de comonomero (% en peso) del comonomero polar de una manera conocida basándose en determinación por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN ^{13}C como se describe en Haslam J, Willis HA, Squirrel DC. Identification and analysis of plastics, 2nd ed. London Iliffe books; 1972. El instrumento de FTIR fue un Perkin Elmer 2000, 1 barrido, resolución 4 cm^{-1} . Para la determinación de los comonomeros se prepararon películas con espesor de $0,1$ mm. El pico para el comonomero usado se comparó con el pico de polietileno como es evidente para un experto (por ejemplo, el pico para acrilato de butilo a 3450 cm^{-1} se comparó con el pico de polietileno a 2020 cm^{-1}).
- 40
- 45
- El % en peso se convirtió en el % en moles por cálculo basado en los moles totales de monómeros polimerizables.
- Por ejemplo, para altos contenidos de MA en un copolímero de LDPE, tal como $25-35$ % en peso de MA, por ejemplo 30 % en peso, la altura del pico para acrilato de metilo a 3457 cm^{-1} con punto base a 3510 cm^{-1} se comparó con la altura del pico de polietileno a 2670 cm^{-1} con punto base a 2450 cm^{-1} . Por ejemplo, para contenidos de VA altos en un copolímero de LDPE, tal como $25-35$ % en peso de VA, por ejemplo $27-28$ % en peso, la altura del pico para acetato de vinilo a 610 cm^{-1} con punto base a 580 cm^{-1} se comparó con la altura del pico de polietileno a 2670 cm^{-1} con punto base a 2450 cm^{-1} . El % en peso se convirtió en % en moles por cálculo basado en los moles totales de monómeros polimerizables.
- 50
- 55
- Un método alternativo para determinar el contenido de silano y de comonomero polar: Es usar el método de RMN que daría resultados iguales al método anterior de rayos X y de FTIR, es decir, los resultados serían comparables a los fines de la invención: Contenido de comonomero (RMN) (aplicable, entre otras cosas, a la determinación de contenido de silano, contenido de comonomero polar y contenido de comonomero de alfa-olefina): El contenido de comonomero se determinó usando RMN ^{13}C . Los espectros de RMN ^{13}C se registraron en el espectrómetro Bruker a 400 MHz a 130 °C de muestras disueltas en $1,2,4$ -triclorobenceno/benceno- d_6 ($90/10$ peso/peso). El pico relevante para la determinación del contenido se toma según el compuesto o comonomero que se mide como se conoce y dentro de la habilidad del experto.
- 60
- 65
- Como un ejemplo de determinación del contenido de comonomero del componente de poliolefina (ii), tal como el contenido de etileno en el copolímero al azar de propileno de hasta el 5 % en peso, por ejemplo $3,0-4,0$ % en peso, puede usarse la siguiente determinación:

Contenido (% en peso y % en moles) de C2 en componente de poliolefina (ii), tal como polipropileno: Se determinó el contenido de C2 (% en peso) del componente de poliolefina de una manera conocida basándose en determinación por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN ¹³C como se describe en Haslam J, Willis HA, Squirrel DC. Identification and analysis of plastics, 2nd ed. London Iliffe books; 1972. El instrumento de FTIR fue un Perkin Elmer 2000, 2 barrido, resolución 4 cm⁻¹.

Se comparó el pico para C2 con el pico de polipropileno como es evidente para un experto. Para la determinación del contenido de C2, se prepararon películas con un espesor 0,3-0,5 mm. Se comparó el área del pico para C2 a 730 cm⁻¹ con la línea base a 760-700 cm⁻¹ con la altura del pico de polipropileno a 4323 cm⁻¹ con punto base a 4700 cm⁻¹. El % en peso se convirtió en % en moles por cálculo basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

Un método alternativo para determinar el comonomero de olefina, tal como buteno o etileno, por ejemplo contenido de C2: contenido de olefina, por ejemplo contenido de alfa-olefina, tal como contenido de etileno o de buteno (RMN): Se determinó el contenido de C2 o C4 usando RMN ¹³C y picos relevantes para C2 o, respectivamente, para C4. Se registraron los espectros de RMN ¹³C en un espectrómetro Bruker a 400 MHz a 130 °C de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 peso/peso).

El método de RMN daría resultados comparables al método de FTIR anterior para la determinación del contenido de C2 del componente de poliolefina (ii), tal como polipropileno.

- Contenido de gel (% en peso): Se mide según ASTM D2765-90 usando una muestra que consiste en dicha composición de poliolefina reticulada por silano de la invención.
- Alargamiento por deformación en caliente (%): Para determinar que las diferentes capas en las construcciones de cable están apropiadamente curadas, se determinan el alargamiento por deformación en caliente y el curado permanente según IEC 60811-2-1, midiendo la deformación térmica a 200 °C y a una carga de 0,1 MPa usando un muestra de capa de cable que consiste en dicha composición de poliolefina reticulada por silano de la invención. En la realización preferida de la invención se usa una carga de 0,2 MPa.

Se preparan dos muestras de prueba en mancuerna a partir de una capa de cable reticulada que consiste en una composición de poliolefina que va a probarse cortando un muestra de capa de 1,0 mm de espesor de la capa de cable de prueba en la dirección a lo largo del teje del cable. Las otras dimensiones fueron según dicho patrón. En los ejemplos de más adelante, la muestra de capa de prueba se toma de la capa semiconductora externa del cable de prueba pelando dicha capa externa que tiene un espesor de capa de 1,0 mm de la capa de aislamiento.

Cada muestra de prueba se fija verticalmente desde el extremo superior de la misma en el horno y la carga de 0,1 MPa o, preferentemente, 0,2 MPa, se unen al extremo inferior de cada muestra de capa de prueba. Después de 15 min, 200 °C, se mide en el horno la distancia entre las líneas premarcadas y se calcula el porcentaje de alargamiento por deformación en caliente, % de alargamiento. Para el % de deformación permanente, se retira la fuerza de tracción (peso) de las muestras de prueba y después se recupera a 200 °C durante 5 minutos y luego se deja enfriar a temperatura de la habitación hasta temperatura ambiente. El % de deformación permanente se calcula a partir de la distancia entre las líneas marcadas.

Fuerza de extracción (kN/m, a 90°): Se cortaron muestras de cables de 30 cm de longitud en la dirección de la sección transversal de un cable de prueba que tenía una capa semiconductora interna con un espesor de 0,8 ± 0,05 mm, una capa de aislamiento con un espesor de 5,5 ± 0,1 mm y una capa semiconductora externa con un espesor de 1 ± 0,1 mm. Se prepararon cables de prueba según el método descrito más adelante en "Cable de prueba y método de preparación del mismo" usando el material de capa semiconductor interno dado y el material de capa de aislamiento para la muestra de prueba y usando la composición de poliolefina que va a probarse como dicho material de capa semiconductor externo. La prueba de la fuerza de extracción puede hacerse para cable de prueba en el que dicha muestra está en forma no reticulada o reticulada. Las muestras de cable se acondicionaron un mínimo de 16 horas a 23 °C y 55 % de humedad relativa. Se cortaron con cuchilla dos cortes de 10 cm de longitud y separados entre sí 10 mm a través de la capa semiconductora externa de dicho cable de prueba en dirección axial en una profundidad tal para obtener un espesor de corte correspondiente al espesor de dicha capa semiconductora externa (1 mm). La separación del corte de la capa semiconductora externa se inició manualmente en el extremo de corte de la muestra de cable. El cable se fijó al instrumento de prueba de la tracción Alwetron TCT 25 (comercialmente disponible, proveedor Alwetron) y la parte cortada separada manualmente se pinzó sobre un ensamblaje de rueda que se fija a una mordaza móvil de dicho instrumento. La rotación del ensamblaje de rueda produce la separación de las mordazas, y así produce el pelado, es decir, la separación, de dicha capa semiconductora de dicha capa de aislamiento. El pelado se llevó a cabo usando un ángulo de pelado de 90° y velocidad de pelado de 500 mm/min. Se registra la fuerza requerida para pelar dicha capa semiconductora externa del aislamiento y la prueba se repitió al menos diez veces para cada muestra de capa de prueba. La fuerza promedio dividida entre la anchura (10 mm) de la muestra se tomó como dicha fuerza de extracción y los valores dados representan la fuerza de extracción promedio de los resultados de prueba obtenidos de dichas mínimo diez pruebas.

Cable de prueba y preparación del mismo

Para la determinación de propiedades de una composición de polímero se prepararon cables de prueba de tres capas que rodean un conductor y que consisten en una capa semiconductor interna, capa aislante y capa semiconductor externa usando las siguientes composiciones de capa.

Cables de prueba

Los cables de prueba consistieron en

Capa de aislamiento, IL, composición:

Componentes:

- 95 % en peso de polímero de base: copolímero de etileno convencional y viniltrimetoxisilano (VTMS) producido a alta presión por polimerización por radicales que tiene una densidad de 923 kg/m^3 , una MFR_2 de $0,9 \text{ g/10 min}$ y un contenido de copolímero de silano del 1,3 % en peso, y
- 5 % en peso de mezcla madre (MB) de catalizador de condensación:

Preparación de la mezcla madre (MB): que comprende

- 91,3 % en peso de una resina de matriz: un copolímero de etileno-acrilato de butilo convencional producido a alta presión por polimerización por radicales que tiene una densidad de 924 kg/m^3 , una MFR_2 de 17 g/10 min y contenido de comonomero polar del 17 % en peso de acrilato de butilo;
- 2,0 % en peso de un catalizador de condensación de silanol: dilaurato de dibutil-estaño convencional (DBTL);
- 1,7 % en peso de estabilizador 1: tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrito (CAS-N.º 6683-19-8)
- 2,0 % en peso de estabilizador 2: 4,4'-tiobis(2-terc-butil-5-metilfenol) (CAS N.º 96-69-5)
- 1,0 % en peso de estearato de Zn.

Los componentes de MB se combinaron en una mezcladora Buss continua con un diámetro de husillo de 100 mm.

Preparación de la capa de aislamiento, IL, composición:

Se mezclaron en seco pellas de los componentes de IL, es decir, polímero de base y la MB, justo antes de la extrusión del cable para dar la composición para la capa aislante de un cable de prueba.

Capa semiconductor interna, IS, composición:

Componentes:

- 47 % en peso de terpolímero convencional de etileno con acrilato de butilo y VTMS producido a alta presión por polimerización por radicales y que tiene una densidad de 915 kg/m^3 , MFR_2 de 7 g/10 min y contenido de comonomero polar del 17 % en peso de acrilato de butilo, contenido de comonomero de silano del 1,8 % en peso de viniltrimetilsilano,
- 24 % en peso de polietileno de baja densidad (LDPE) convencional producido a alta presión por polimerización por radicales y que tiene una densidad de 923 kg/m^3 , y MFR_2 de 2 g/10 min ,
- 28 % en peso de CB1: negro de carbón: EnsacoMS210
- 1 % en peso de estabilizador comercial: Polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (CAS N.º 26780-96-1)

La preparación, es decir, combinación, de dicha composición de capa IS se hizo de un modo convencional en una mezcladora Buss antes de la extrusión, dando un cable de prueba como se describe después más adelante en la preparación del cable de prueba.

Capa semiconductor externa, OS, composición:

Los componentes de la composición de OS consistieron en la composición de poliolefina en prueba. Las composiciones de prueba de poliolefina usadas en la presente parte experimental fueron composiciones de poliolefina de los ejemplos inventivos 1-8 y las composiciones de polímero de los ejemplos de referencia 1-4 como se enumera en las tablas más adelante.

Preparación de la composición de OS: Se efectuó combinando los componentes en una mezcladora Buss. En caso de un componente de polímero injertado con silano (i) de las composiciones de los ejemplos inventivos y de referencia, el polímero (i) se injertó durante dicha preparación de la composición de OS.

Por consiguiente, las operación de injerto y combinación se hicieron en una mezcladora Buss continua de 46 mm. El polímero (i) y la poliolefina (ii), si están presentes, se alimentaron en una primera tolva de la mezcladora. El iniciador y el compuesto de silano se inyectaron dentro de la mezcladora desde un punto de inyección que se localizó justo después de la primera tolva. La mezcla se mezcló junta y se injertó a aproximadamente 190 °C. En el caso en el que se usara carga (iii) como negro de carbón, se añadió en la segunda tolva posterior junto con el (los) aditivo(s) y la mezcla continuó a 190 °C.

Producción de cables de prueba

Los cables de prueba se prepararon usando el sistema de prensa extrusora llamado 1 más 2, prensa extrusora Mailerfer, suministrada por Mailerfer. Esto significa que la capa semiconductor interna se extruyó sobre el conductor primero en una propia cabeza, y entonces la capa de aislamiento y semiconductor externa se extruyeron conjuntamente juntas y sobre el semiconductor interno en una cabeza de prensa extrusora doble. El husillo de la prensa extrusora de semiconductor interno y externo tuvo un diámetro de 45 mm y el husillo de aislamiento tuvo un diámetro de 60 mm.

Quando se produce el cable de prueba, se usó la velocidad de producción de 1,6 m/min para cada cable de prueba usando las mismas condiciones de producción convencionales. Cada cable de prueba tuvo las siguientes propiedades:

Tabla:

Construcción de cables de prueba	
Diámetro del conductor	50 mm ² de Al
Capa semiconductor interna, IS, espesor	0,8 ± 0,05 mm
Capa de aislamiento IL, espesor	5,5 ± 0,1 mm
Capa semiconductor externa, OS, espesor	1 ± 0,1 mm

La MB solo se añadió a la capa de aislamiento. El catalizador migra entonces durante la reticulación de la capa de aislamiento a la capa semiconductor y cataliza la reacción de reticulación.

Reticulación de los cables de prueba obtenidos

La reticulación de los cables de prueba de 30 cm se hizo en baño de agua que tenía 90 °C durante horas y luego se usó para pruebas experimentales como se describe más adelante.

Parte experimental: Ejemplos inventivos y de referencia

1. Materiales de partida para los ejemplos inventivos 1 y ejemplos de referencia 1

Tabla 1: Materiales de partida

Componente	Tipo de componente	Nombre comercial, proveedor	MFR, 2,16, 190 °C (g/10 min)	Punto de fusión (°C)	Densidad (kg/m ³)
Polímero A del componente (i)					
P1 (i)	Copolímero de etileno y acrilato de metilo que contiene 30 % en peso de acrilato de metilo (MA)	Elvaloy 1330, EAC, Dupont	3	85	950
P2 (i)	Copolímero de etileno y acetato de vinilo que contiene 27,5 % en peso de acetato de vinilo (VA)	Escorene Ultra Eva, UL00728FF, Exxonmobil	7	70	952

ES 2 586 028 T3

Componente	Tipo de componente	Nombre comercial, proveedor	MFR, 2,16, 190 °C (g/10 min)	Punto de fusión (°C)	Densidad (kg/m ³)
Componente de poliolefina (ii)					
PO1 (ii)	Copolímero al azar de propileno y (contenido de C2 del 3,30 % en peso)	RF365MO, Borealis	20 (a 230 °C)	145	905
PO2 (ii)	Copolímero al azar de propileno y etileno (contenido de C2 del 4,6 % en peso)	RF435MO, Borealis	13 (a 230 °C)	142	905
PO3 (ii)	Copolímero heterofásico al azar de propileno y etileno (contenido de C2 del 4,0 % en peso)	SG321MO, Borealis	25 (a 230 °C)	142	900
PO4 (ii)	Copolímero heterofásico de propileno y etileno (contenido de C2 del 4,0 % en peso)	SF203CF, Borealis	22 (a 230 °C)	142	905
PO5 (ii)	Copolímero heterofásico al azar de propileno con etileno (contenido de C2 del 4,0 % en peso)	SD233CF, Borealis	7 (a 230 °C)	142	905
PO6 (ii)	Copolímero heterofásico BC250MO PP-PE	BC250MO, Borealis	4 (a 230 °C)	165	900
Carga (iii)	Negro de carbón, proveedor	Valor de adsorción de DBP, ASTM D2414-06a (ml/100 g)	Tamaño de partícula promedio, ASTM D3849-95a (nm)	Área superficial específica, ASTM D 4820-99 Ads. de N2 B.E.T. (m ² /g)	Índice de adsorción de yodo, ASTM D 1510-07 (mg/g)
CB1 (iii)	Ensaco 210, Timcal	130-180	44	52-58	65
CB2 (iii)	CSX594, Cabot	126-136		65-72	76-86
Compuesto de injerto de silano (B)					
Si-C1 (B)	Viniltrietoxisilano (VTES), Silquest A151 Silanol, GE Advanced Material				
Iniciador					
Iniciador 1	Peróxido de dicumilo, calidad comercial				

ES 2 586 028 T3

Componente	Tipo de componente	Nombre comercial, proveedor	MFR, 2,16, 190 °C (g/10 min)	Punto de fusión (°C)	Densidad (kg/m ³)
Aditivos	Nombre químico, proveedor				
AO1	Antioxidante, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroxiquinolina Vulcanox HS, Lanxess				

La preparación de las composiciones de poliolefina de los ejemplos inventivos y ejemplos de referencia se llevó a cabo como se ha descrito anteriormente para la composición de OS del cable de prueba.

5

Pruebas experimentales

La fuerza de extracción excelentemente baja obtenida con la composición de poliolefina de la invención usando la combinación de polímero (i) y poliolefina (ii) puede observarse de los resultados de la Tabla 2. Dicha excelente fuerza de extracción se logra con diferentes tipos de poliolefina (ii). Además, las composiciones de Inv 1- Inv 6 son fáciles de procesar, como se indica por MFR alta, en comparación con la Ref 1.

10

Tabla 2:

Efecto de la diferente poliolefina (ii) sobre la fuerza de extracción: no reticulada, no injertada							
Composiciones de los ejemplos de referencia (Ref) e inventivos (Inv) N.º	Ref 1 (% en peso)	Inv. 1 (% en peso)	Inv. 2 (% en peso)	Inv. 3 (% en peso)	Inv. 4 (% en peso)	Inv. 5 (% en peso)	Inv. 6 (% en peso)
P2 (i)	64,25	49,25	49,25	49,25	49,25	49,25	49,25
CB1 (iii)	35	35	35	35	35	35	35
PO1 (ii)		15					
PO2 (ii)			15				
PO3 (ii)				15			
PO4 (ii)					15		
PO5 (ii)						15	
PO6 (ii)							15
AO1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Total, % en peso	100	100	100	100	100	100	100
Propiedades de la composición final							
MFR21, 190 °C, g/10 min	3,6	15,1	11,39	14,39	15,51	12,9	12,34
Fuerza de extracción 90°, kN/m	4,53	1,82	1,98	2,68	2,52	2,01	2,19

15 La Tabla 3 muestra que también diversos tipos de polímero (i) de la invención proporcionan muy buenas fuerzas de extracción en la combinación de polímero (i) y poliolefina (ii) de la poliolefina de la invención.

Tabla 3:

El efecto de diferente polímero (i) (no reticulado, no injertado)		
Composiciones de ejemplos inventivos, N.º	Inv. 6 (% en peso)	Inv. 7 (% en peso)
P2 (i)	49,25	
P1 (i)		49,25
CB1 (iii)	35	35
PO6 (ii)	15	15
AO1	0,75	0,75
Total, % en peso	100	100
Propiedades de la composición final		
MFR21, 190 °C, g/10 min	12,34	9,6
Fuerza de extracción 90°, kN/m	2,19	2,89

También en la realización preferida en la que la carga (iii) está presente y es CB, la composición de poliolefina de la invención proporciona una buena propiedad de fuerza de extracción y casi toda es fácilmente procesable. Esto puede observarse también de la Tabla 4, que también muestra la capacidad de uso de diferentes negros de carbón en la presente invención.

5

Tabla 4:

Efecto de CB sobre la fuerza de extracción (injerto no reticulado), revestido, N.º		
Composiciones de ejemplos inventivos, N.º	Inv. 8 (% en peso)	Inv. 6 (% en peso)
P2 (i)	49,25	49,25
CB1 (iii)		35
CB2 (iii)	35	
PO6 (ii)	15	15
AO1	0,75	0,75
Total, % en peso	100	100
Propiedades de la composición final		
MFR21, 190 °C, g/10 min	10	12,5
Fuerza de extracción 90°, kN/m	4,2	2,19

En general, la combinación de polímero (i) y poliolefina (ii) proporciona también capacidad de extracción y propiedades de deformación en caliente superiores a la composición de poliolefina reticulada de la invención. Además, puede lograrse un alto grado de reticulación sin sacrificar la procesabilidad (véase MFR), incluso con componente de polímero injertado con silano (i). Este equilibrio de propiedades de la invención se muestra en la Tabla 5.

10

Tabla 5: Sin reticular, sin injertar con silano

Composiciones de ejemplos de referencia e inventivos, N.º	Sin reticular Ref 1 (% en peso)	Sin reticular Ref 2 (% en peso)	Sin reticular Inv. 1 (% en peso)	Sin reticular Inv. 7 (% en peso)
P1 (i)		64,25		49,25
P2 (i)	64,25		49,25	
CB1 (iii)	35	35	35	35
PO1 (ii)			15	15
AO1	0,75	0,75	0,75	0,75
Iniciador				
Si-C1 (B)				
Total, % en peso	100	100	100	100
Propiedades				
MFR 21,6 kg, 190 °C, g/10 min	3,6	2,5	15,1	13
Fuerza de extracción 90°, kN/m	4,53	5,5	1,82	2,9
Contenido de gel, % en peso	0	0	0	0

15

Tabla 5 continuación: Reticulados e injertados con silano

Composiciones de ejemplos de referencia e inventivos, N.º	Reticulado Ref 3 (% en peso)	Reticulado Ref 4 (% en peso)	Reticulado Inv. 1 (% en peso)	Reticulado Inv. 7 (% en peso)
P1 (i)		62,97		47,97
P2 (i)	63,39		48,39	
CB1 (iii)	35	35	35	35
PO1 (ii)			15	15
AO1	0,75	0,75	0,75	0,75
Iniciador	0,06	0,08	0,06	0,08
Si-C1 (B)	0,8	1,2	0,8	1,2
Total, % en peso	100	100	100	100
Propiedades de la composición final				
Contenido de silano ((AO) ₃ Si), % en moles, basado en la cantidad combinada de (i) y (ii)			0,34	0,52

ES 2 586 028 T3

	Reticulado	Reticulado	Reticulado	Reticulado
Composiciones de ejemplos de referencia e inventivos, N.º	Ref 3 (% en peso)	Ref 4 (% en peso)	Inv. 1 (% en peso)	Inv. 7 (% en peso)
MFR 21,6 kg, 190 °C, g/10 min	No medible	No medible	7,3	7,8
Fuerza de extracción 90°, kN/m	No extraíble (1)	No extraíble (1)	2,6	5
Contenido de gel, % en peso	41	43	45,1	46
Alargamiento por deformación en caliente, %			14,7	18
Deformación permanente, %			7,3	3
Resistencia a la tracción en el punto de rotura, MPa (IEC60811-4-2)			14	
Alargamiento en el punto de rotura, %, (IEC60811-4-2)			170	
(1) La fuerza de extracción fue demasiado alta de manera que no fue posible separar el semiconductor del aislamiento. Entonces no fue posible medir el alargamiento por deformación en caliente y las propiedades de tracción.				

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliolefina que comprende

- 5 - un componente de polímero (i) que es un copolímero de LDPE (A2) que contiene unidades de comonómeros polares en cantidad molar superior al 4,5 % en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables de dicho copolímero de LDPE de base (A2), llevando dicho copolímero de LDPE (A2) restos de silano,
 - un componente de poliolefina (ii) que es un polímero de olefina que tiene al menos 3 átomos de carbono, y
 - una carga (iii),

10 en la que dicha carga (iii) es un negro de carbón (CB) que tiene un área superficial de hasta 80 m²/g, cuando se mide según ASTM D 4820-99 (BET, adsorción de N₂).

15 2. La composición como se define en la reivindicación 1, en la que dicho negro de carbón (iii) tiene un área superficial de hasta 75 m²/g, preferentemente de 40 a 65 m²/g, cuando se mide como se define en la reivindicación 1.

20 3. La composición como se define en la reivindicación 1 o 2, en la que dicho negro de carbón (iii) es un CB eléctricamente conductor y tiene un tamaño de partícula primario medio aritmético de al menos 20 nanómetros, preferentemente al menos 29 nanómetros, hasta 70 nanómetros, cuando se mide como se describe en ASTM D 3849-95a, procedimiento D de dispersión, usando microscopía electrónica de transmisión.

4. La composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende

- 25 - 20 al 98 % en peso, preferentemente 30 al 80 % en peso, más preferible 45 al 60 % en peso, de dicho componente de polímero (i) que es un polímero (A2) que lleva restos de silano, preferentemente grupos silano hidrolizables,
 - 2 al 50 % en peso, preferentemente 2 al 40 % en peso, más preferible 3 al 30 % en peso, de dicho componente de poliolefina (ii) que es un polímero de olefina con 3 o más átomos de carbono, y
 30 - 5 al 50 % en peso, preferentemente 10 al 45 % en peso, más preferentemente 15 al 45 % en peso, incluso más preferentemente 25 al 45 % en peso, de dicha carga (iii) que es negro de carbón, preferentemente negro de carbón eléctricamente conductor, basado en la cantidad total de dicha composición de poliolefina.

35 5. La composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho polímero de base (A2) de dicho componente de polímero (i) es un copolímero de polietileno de baja densidad (LDPE) que se produce con polimerización por radicales a alta presión, y que contiene al menos comonómero(s) polar(es) que están seleccionados de uno o más de:

- 40 (a) ésteres de carboxilato de vinilo,
 (b) (met)acrilatos,
 (c) ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados,
 (d) derivados de ácido (met)acrílico, o
 (e) éteres vinílicos; preferentemente de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, o de (met)acrilatos de alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de carbono;

45 más preferentemente de (a) acetato de vinilo o (b) (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo o (met)acrilato de butilo; lo más preferentemente dicho copolímero de LDPE de base de etileno con al menos comonómero(s) polar(es) (A2) es un copolímero de LDPE de etileno con al menos acetato de vinilo, copolímero de LDPE de etileno con al menos acrilato de metilo, un copolímero de LDPE de etileno con al menos acrilato de etilo o un copolímero de LDPE de etileno con al menos acrilato de butilo, o cualquier mezcla de los mismos,
 50 que lleva dichos restos de silano.

55 6. La composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho copolímero de LDPE (A2) de componente de polímero (i) contiene dichas unidades de comonómeros polares en cantidad molar superior al 7,5 % en moles, incluso más preferentemente del 8,0 al 15 % en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables de dicho copolímero de LDPE de base (A2).

60 7. La composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho componente de poliolefina (ii) está seleccionado de uno o más de homopolímeros de propileno, copolímeros al azar de propileno, copolímero heterofásico de propileno u homo- o copolímeros de buteno, preferentemente es un homopolímero de propileno, un copolímero al azar de propileno, un copolímero heterofásico de propileno o cualquier mezcla de los mismos, por lo que, en el caso de un copolímero de propileno, el comonómero está seleccionado preferentemente de etileno, olefinas (C4-C20), preferentemente de etileno o alfa-olefina (C4-C12), más preferentemente de etileno o buteno o de cualquier mezcla de los mismos.

65

8. La composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente de polímero (i) es reticulable por silano y es

- un componente de polímero injertado con silano (i) que puede obtenerse injertando compuestos de silano hidrolizable mediante reacción de radicales con dicho polímero de base (A2) de dicho componente de polímero (i), más preferentemente

- dicho componente de polímero reticulable por silano (i) es un componente de polímero injertado con silano (i) como se ha definido anteriormente y dicha composición de poliolefina contiene del 0,001 al 12 % en moles, preferentemente del 0,01 al 4 % en moles, más preferentemente del 0,1 al 1,6 % en moles, lo más preferentemente del 0,2 al 1,6 % en moles, de restos de silano funcionales basados en la cantidad combinada del componente de polímero (i) y el componente de poliolefina (ii) presente en dicha composición de poliolefina, restos de silano funcionales que son preferentemente restos de silano hidrolizables, más preferentemente restos $\text{Si}(\text{Y})_{3-q}$, en el que Y = un grupo funcional que es preferentemente hidrolizable, más preferentemente restos $(\text{AO})_3\text{Si}$, en el que A = un grupo hidrocarbilo.

9. Un proceso para producir una composición de poliolefina como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-8, que comprende injertar un silano en dicho polímero de base (A2) de componente de polímero (i):

(i) mezclando

- al menos una componente de polímero de base (A2),
 - al menos un compuesto de silano insaturado (B) y
 - al menos un agente generador de radicales libres, juntos en un dispositivo de mezcla para formar una composición injertable con silano (C), y

(ii) injertando la composición injertable con silano (C) obtenida por reacción de radicales para obtener un componente (i) de polímero injertado con silano (A2),

y en el que uno o ambos de dicho componente de poliolefina (ii) y carga (iii) están presentes durante dicha etapa de injerto de silano o se añade/n al componente injertado con silano (i) obtenido después de dicha etapa de injerto de silano en un dispositivo de mezcla;
 y recuperar la composición obtenida.

10. El proceso de la reivindicación 9, en el que dicha etapa de injerto de silano se lleva a cabo en presencia de dicho componente de poliolefina (ii)

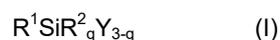
(i) mezclando

- al menos una componente de polímero de base (A2),
 - al menos un compuesto de silano (B),
 - al menos un agente generador de radicales libres y
 - al menos dicho componente de poliolefina (ii) para formar una composición injertable con silano (C1), y

(ii) injertando la composición injertable con silano (C1) obtenida por reacción de radicales para obtener una mezcla de dicho componente de polímero injertado con silano (i) y componente de poliolefina (ii).

11. El proceso como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9-10, en el que dicho compuesto de silano (B) se añade en cantidad del 0,001 al 15 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 5,0 % en peso, lo más preferentemente del 0,1 al 2,0 % en peso, basado en el peso de dicho componente de polímero de base (A2).

12. El proceso como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9-11 para preparar una composición de poliolefina reticulable por silano que comprende dicho componente de polímero reticulable por silano (i), preferentemente dicho componente de polímero injertado con silano (i), que lleva grupos silano hidrolizables, por lo que en dicha etapa de injerto se usa un compuesto de silano insaturado (B) que es un compuesto de silano que contiene vinilo de fórmula (I):



en la que

R^1 es un grupo hidrocarbilo etilénicamente insaturado, hidrocarbiloxi o (met)acriloxihidrocarbilo,
 R^2 es un grupo hidrocarbilo saturado alifático,
 Y, que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo orgánico hidrolizable y
 q es 0, 1 o 2, más preferentemente

en el que R¹ es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxipropilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquil- o arilamino; y R², si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo, incluso más preferentemente dicho compuesto de silano insaturado (B) de fórmula (I) que es viniltrimetoxisilano o viniltrietoxisilano.

5 13. Un producto que comprende la composición de poliolefina como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-8, preferentemente un cable que comprende un conductor rodeado por una o más capas, en el que al menos una capa comprende dicha composición de poliolefina como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-8, preferentemente en el que dicha al menos una capa es una capa semiconductor que comprende
10 dicha composición de poliolefina, en el que dicha carga (iii) es un negro de carbón eléctricamente conductor.

14. El producto como se define en la reivindicación 13, en el que dicho cable es un cable de potencia que comprende, en el orden dado, al menos una capa semiconductor interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductor externa, en el que al menos dicha capa semiconductor externa comprende dicha composición de
15 poliolefina como se define en la reivindicación 1-8 y es preferentemente extraíble.

15. Un proceso para producir un cable como se define en la reivindicación precedente 13 o 14, en el que dicho proceso comprende una etapa de aplicar sobre un conductor una o más capas que comprenden dicha composición de poliolefina reticulable por silano como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-8, y en el que dicha una o más capas están seleccionadas de una o más de una capa de aislamiento, una capa de recubrimiento o, preferentemente, una capa semiconductor, a condición de que cuando dicha composición de poliolefina reticulable por silano se use para formar dicha capa semiconductor, entonces contenga dicha carga (iii) que es un negro de carbón eléctricamente conductor.

25 16. El proceso de la reivindicación 15 para producir un cable de potencia como se define en la reivindicación 14 aplicando sobre dicho conductor una capa semiconductor externa extraíble que comprende dicha composición de polímero reticulable por silano que contiene dicho componente de polímero reticulable por silano (i), que es silano injertado con compuesto de silano hidrolizable, como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-8.
30

17. Un proceso para reticular un cable, proceso que comprende una etapa de reticular por silano el cable como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 13 o 14, y preferentemente que puede obtenerse por el proceso como se define en la reivindicación 15 o 16, poniendo en contacto dicha composición de poliolefina reticulable por silano presente en una o más de dichas capas con un agente de reticulación por silano, preferentemente con un catalizador de condensación de silanol y agua, y recuperar el cable reticulado por silano
35 obtenido.