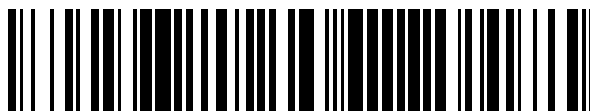


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 627**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2013 E 13193747 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2876132**

54 Título: **Composición de polietileno reticulable que comprende un catalizador de condensación de silanol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRIETO, OSCAR;
ANKER, MARTIN;
FAGRELL, OLA;
DAHLEN, KRISTIAN y
HERMANSSON, ÅSA**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 631 627 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno reticulable que comprende un catalizador de condensación de silanol

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno que comprende un polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables y estaño inorgánico como catalizador de condensación de silanol, y a un hilo o cable, en particular a un cable de alimentación de baja, media o alta tensión, que comprende dicha composición, y a la utilización de dicha composición para la fabricación de un hilo o cable adecuado para un cable de baja, media o alta tensión.

10 Es conocida la reticulación de polietileno mediante aditivos, ya que mejoran varias de las propiedades del polietileno, tales como la resistencia mecánica y la resistencia química al calor. La reticulación se puede llevar a cabo mediante la condensación de grupos silanol contenidos en el polietileno que se pueden obtener mediante hidrólisis de los grupos silano. Se puede introducir un compuesto de silano como grupo reticulable en un polietileno, por ejemplo, injertando el compuesto de silano en el polietileno o mediante copolimerización de monómeros de olefina y monómeros que contienen el grupo silano. Dichas técnicas son conocidas, por ejemplo, a partir de los documentos US 4.413.066, US 4.297.310, US 4.351.876, US 4.397.981, US 4.446.283 y US 4.456.704.

20 En la presente invención, la composición de polietileno reticulable se utiliza, en particular, para la fabricación de un hilo o cable, en particular un cable de baja, media o alta tensión. Los cables de alimentación eléctrica para tensiones bajas, es decir, voltajes inferiores a 6 kV, normalmente comprenden un conductor eléctrico que está recubierto por una capa de aislamiento. Dichos cables de baja tensión también se denominan cables de un solo hilo. Opcionalmente, dos o más de dichos cables de un solo hilo están rodeados por una capa de revestimiento más externa común, la camisa.

25 Un cable de alimentación de media tensión habitual, utilizado normalmente para tensiones de 6 a 36 kV, y un cable de alta tensión habitual utilizado para tensiones superiores a 36 kV, comprenden uno o más conductores en un núcleo del cable que está rodeado por una o varias capas de materiales poliméricos que pueden incluir una capa semiconductor interna, seguida de una capa aislante y una capa semiconductor externa. Estas capas normalmente están reticuladas. A estas capas se pueden añadir capas adicionales, tales como una cinta metálica o protector de hilo, y, por último, una capa de revestimiento más externa. Las capas del cable se basan en diferentes tipos de composiciones de polímero. Como materiales aislantes, se utilizan actualmente polietilenos reticulados, tal como polietileno de baja densidad reticulado.

35 Para la reticulación de polietileno que contiene grupos silano hidrolizables, se debe utilizar un catalizador de condensación de silanol. Los catalizadores convencionales son, por ejemplo, compuestos de estaño, zinc, hierro, plomo o cobalto, tales como dilaurato de dibutil estaño (DBTL), que es un estaño orgánico. Otro compuesto de estaño orgánico es dilaurato de dioctil estaño (DOTL), dado a conocer en el documento EP2207845. Otro ejemplo de catalizador de condensación se da a conocer en el documento JP2012197404. Se da a conocer una menor actividad de catalizador de estaño inorgánico cuando se utiliza solo en materiales injertados y describe la utilización de un cocatalizador. El estaño orgánico se define por tener, como mínimo, un enlace covalente a un átomo de carbono.

Sin embargo, se sabe que el estaño orgánico tiene un impacto negativo sobre el medio natural cuando los productos reticulados, tales como cables, se instalan en el suelo. Además, también es un material peligroso para trabajar con él.

45 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un catalizador de condensación de silanol para una composición que comprende un polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables, que evite los inconvenientes del estaño orgánico, es decir, que tenga un impacto menos negativo sobre el medio natural y sea menos peligroso para trabajar con él. Al mismo tiempo, sin embargo, la composición debe producir buenos resultados de reticulación o incluso mejorados, de manera que las propiedades de los productos finales que comprenden la composición reticulada sean productos similares o incluso mejorados sobre productos en los que se utilizó DBTL como catalizador de condensación de silanol. En particular, un objetivo es dar a conocer un cable de baja, media o alta tensión en el que, como mínimo, una capa, normalmente una capa aislante, se haya reticulado en presencia de un catalizador de condensación de silanol y que el cable muestre incluso propiedades de reticulación mejoradas.

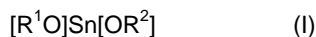
55 Actualmente, se ha descubierto, de manera sorprendente, que los objetivos anteriores se pueden conseguir mediante la utilización de un catalizador de condensación de silanol que es un estaño inorgánico, que no tiene ningún enlace covalente a un átomo de carbono.

60 Por lo tanto, la presente invención da a conocer una composición de polietileno reticulable, que comprende (A) un polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables y (B) como mínimo, un catalizador de condensación de silanol, en la que el polietileno reticulable comprende grupos trimetoxisilano y/o trietoxisilano y el catalizador de condensación de silanol comprende un compuesto de estaño inorgánico en el que un átomo de estaño no tiene ningún enlace covalente a un átomo de carbono.

65 Se ha descubierto que en la composición, según la presente invención, se obtiene un grado de reticulación que es

similar o incluso mejor en comparación con un estaño orgánico, tal como DOTL. De manera simultánea, los productos que comprenden la composición tienen un impacto menos negativo sobre el medio natural y se aplican un menor número de restricciones para la fabricación y manipulación de la composición debido a que el catalizador de condensación de silanol es menos peligroso.

5 En una realización de la presente invención, la composición de polietileno reticulable tiene el catalizador de condensación de silanol de la siguiente fórmula



10 en la que R¹ y R² tienen, de manera independiente, como máximo, 30 átomos de carbono.

En una realización adicional, el catalizador de condensación de silanol tiene la siguiente fórmula



en la que Sn tiene un número de oxidación de 2+.

20 En una realización del catalizador de condensación de silanol (B), en la fórmula (I) o (II), R¹ y R² son, de manera independiente, grupos alquilo, que pueden ser lineales o ramificados. En una realización, R¹ y R² son iguales.

Además, en la fórmula (I) o (II), de manera adecuada, R¹ y R², de manera independiente, tienen, como mínimo, 2 átomos de carbono, de manera más adecuada, R¹ y R² tienen, de manera independiente, como máximo, 20 átomos de carbono.

25 De manera aún más adecuada, en la fórmula (I) o (II), R¹ y R², de manera independiente, tienen, como máximo, 18 átomos de carbono y aún tienen, como mínimo, 8 átomos de carbono.

30 R¹ y R² pueden comprender dobles y/o triples enlaces y pueden incluir heteroátomos.

Según una realización de la presente invención, la composición de polietileno reticulable comprende una mezcla de catalizadores de condensación de silanol, según la fórmula (I) y/o fórmula (II).

35 En aún otra realización de la presente invención, los catalizadores de condensación de silanol se seleccionan entre (lista de catalizadores de condensación de silanol).

Nombre	Número de registro CAS
2-etilhexanoato de estaño (II)	301-10-0
Acetato de estaño (II)	638-39-1
Tartrato de estaño (II)	815-85-0
Octoato de estaño (II)	1912-83-0
Oleato de estaño (II)	1912-84-1
Estearato de estaño (II)	6994-59-8
Estearato de estaño (II)	7637-13-0
Etóxido de estaño (II)	14791-99-2
Laurato de estaño (II)	14974-55-1
Acetilacetato de estaño (II)	16009-86-2
Hexadecanoato de estaño (II)	35104-88-2
Ácido glucónico de estaño (II)	35984-19-1
Neodecanoato de estaño (II)	49556-16-3
Hexafluoroacetilacetato de estaño (II)	51319-99-4
Oxalato de estaño (II)	814-94-8

40 En una realización de la presente invención sólo es necesario un catalizador de condensación de silanol (B). Esto simplifica la composición y, en consecuencia, hace que la presente invención sea más robusta. La simplificación es

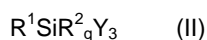
una categoría de invenciones que se subestiman o incluso se ignoran. Ésta debería ser una de las categorías más apreciadas de invenciones, ya que hará que la tecnología sea más accesible, útil y fiable. Los problemas con la reticulación son uno de los problemas más comunes para cables reticulados.

5 El catalizador de condensación de silanol (B), según una realización, comprende sólo un catalizador de condensación de silanol, según la fórmula (I), o de la lista de los catalizadores de condensación de silanol, en otra realización, sólo de la lista de los catalizadores de condensación de silanol.

10 En una realización de la presente invención, el catalizador de condensación de silanol (B) está presente en una cantidad del 0,0001% en peso al 6% en peso, de manera más adecuada, del 0,001% en peso al 2% en peso y, de la manera más adecuada, del 0,02% en peso al 0,5% en peso.

15 Los grupos de silano hidrolizables se pueden introducir en el polietileno mediante copolimerización, por ejemplo, de monómeros de etileno con comonómero o comonómeros que contienen el grupo silano o mediante injerto, es decir, mediante modificación química del polímero mediante adición de grupos silano principalmente en una reacción radicalaria. Habitualmente se utiliza el injerto y los polímeros se extienden ampliamente.

20 El polietileno que contiene grupos silano se puede obtener mediante los siguientes silanos insaturados. El compuesto de silano insaturado representado por la fórmula



en la que

25 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 igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable.

30 Los ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado son aquellos en los que R^1 es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxi propilo; Y es metoxi, etoxi.

35 Una realización de la presente invención es copolimerizar el etileno con vinil trietoxisilano y/o vinil trimetoxisilano en un procedimiento radicalario a alta presión. Una característica especial de esta realización es que no hay espaciador presente entre la cadena principal de carbonos del polímero y el grupo trietoxisilano y/o el grupo trimetoxisilano, es decir, el átomo de silano está directamente unido a la cadena principal del polímero. El catalizador de estaño inorgánico es un catalizador de condensación más fuerte para los polímeros copolimerizados de etileno y los grupos silano insaturados en comparación con si los grupos de silano insaturados están injertados. Este es un efecto sorprendente, ya que la estereoquímica para un polímero copolimerizado es mucho más restringida debido a la falta de espaciadores, en otras palabras, el grupo silano está más impedido. Por lo tanto, el posicionamiento del catalizador de condensación en la posición correcta debería ser más difícil. Esto daría lugar a una menor actividad del catalizador de condensación. Lo que significa que menos grupos silano condensarían y el nivel de reticulación final sería inferior. En todos los sistemas injertados, habrá, como mínimo, 2 átomos de carbono entre la cadena principal de carbonos y los grupos silano (espaciadores).

45 La realización de copolimerización es una solución alternativa y más eficiente para fabricar un artículo reticulado con un polietileno que contiene silano que está reticulado, tiene un impacto menos negativo sobre el medio natural y es más eficaz que las técnicas convencionales, tal como silano injertado en polietileno con un catalizador de condensación de estaño orgánico.

50 Otras ventajas de la copolimerización son que no hay residuos de peróxido polares o silanos de vinilo sin reaccionar presentes en el artículo final. Esto hará que el producto final sea más uniforme y mejore la calidad. La estabilidad durante el almacenamiento del etileno copolimerizado con vinil trietoxisilano y/o vinil trimetoxisilano realizado en un procedimiento radicalario a alta presión está ampliamente mejorada en comparación con soluciones injertadas. Otra ventaja es la menor manipulación de vinil silanos líquidos que son inflamables y tienen un fuerte olor. Otras ventajas son una menor rozadura, menos quemaduras superficiales (reticulación prematura en la extrusora) y ciclos de producción más largos (menos limpieza de las extrusoras). Un compuesto de silano insaturado preferente se representa mediante la fórmula



60 en la que A es un grupo hidrocarbilo que tiene 1-2 átomos de carbono.

Los compuestos más preferentes son vinil trimetoxisilano, vinil trietoxisilano y/o combinaciones de los mismos.

65 La copolimerización de la olefina, por ejemplo etileno, y el compuesto de silano insaturado puede llevarse a cabo en cualquier condición adecuada que dé lugar a la copolimerización de los dos monómeros.

El polietileno que contiene grupos silano (A) contiene del 0,001% en peso al 15% en peso de los monómeros que contienen un grupo silano, de manera más adecuada, del 0,01% al 5% en peso y, de la manera más adecuada, del 0,1% al 3% en peso y, de la manera más adecuada, del 0,1% al 2% en peso.

5 En una realización de la presente invención, la composición comprende un polietileno con unidades de monómero que contienen un grupo polar.

Los grupos polares pueden seleccionarse entre grupos siloxano, amida, anhídrido, carboxílico, carbonilo, hidroxilo, éster y epoxi.

10 Los grupos polares se pueden introducir, por ejemplo, en el polímero mediante el injerto de un polímero de etileno con un compuesto que contiene grupos polares, es decir, mediante la modificación química del polietileno mediante la adición de un compuesto que contiene grupos polares principalmente en una reacción radicalaria. El injerto se describe, por ejemplo, en los documentos US 3.646.155 y US 4.117.195.

15 En una realización, se introducen dichos grupos polares en el polímero mediante copolimerización de monómeros de etileno con comonómeros que contienen grupos polares. Dicho terpolímero se describe, por ejemplo, en el documento EP2074172.

20 Como ejemplos de comonómeros que tienen grupos polares se pueden mencionar los siguientes: (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 maélico y ácido fumárico, (d) derivados de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica, y (e) éteres de vinilo, tales como vinil metil éter y vinil fenil éter.

25 Una realización utiliza comonómeros, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, y (met)acrilatos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de metilo. Los comonómeros acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo son especialmente adecuados. Se pueden utilizar combinados dos o más de dichos compuestos olefinicamente insaturados. El término "ácido (met)acrílico" pretende abarcar tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico.

30 De manera adecuada, las unidades de monómero que contienen un grupo polar se seleccionan de entre el grupo de los acrilatos.

35 La cantidad de unidades de monómero que contienen un grupo polar en el polietileno es del 40% en peso o menos, en otra realización, del 35% en peso o menos y, aún en otra realización, entre el 1 y el 20% en peso.

40 En una realización particular, el polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables (A) al mismo tiempo también contiene los grupos polares, según cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente en el presente documento, es decir, el polietileno es un terpolímero que contiene tanto grupos silano como grupos polares.

Además, las cantidades para los monómeros que contienen un grupo silano y un grupo polar descritas anteriormente se aplican para el terpolímero.

45 Dichos terpolímeros se pueden producir mediante injerto o mediante copolimerización de monómeros de olefina y monómeros insaturados que contienen grupos silano y grupos polares.

50 La composición de polímero, según la presente invención, puede contener, además, varios aditivos, tales como termoplásticos miscibles, antioxidantes, estabilizantes adicionales, por ejemplo retardantes sin agua, retardantes de quemadura, lubricantes, cargas, negro de carbón, agentes colorantes y agentes espumantes.

La cantidad total de aditivos es, en general, del 0,3% al 10% en peso, o de manera adecuada, del 1% al 7% en peso, o, de manera más adecuada, del 1% al 5% en peso.

55 El catalizador de condensación de silanol (B) se añade normalmente a la composición de polietileno reticulable mediante combinación con una denominada mezcla madre, en la que el catalizador y, opcionalmente, aditivos adicionales, están contenidos en un polímero, por ejemplo poliolefina, matriz en forma concentrada.

60 La mezcla madre de catalizador de condensación de silanol, según la presente invención, comprende un polímero de matriz de poliolefina (C) en una cantidad del 50% en peso o más y un compuesto de estaño inorgánico (B) en el que un átomo de estaño no tiene ningún enlace covalente con un átomo de carbono. En una realización, sólo se añade un catalizador de condensación de silanol, según la presente invención, a la mezcla madre. Esto simplifica el procedimiento de combinación y minimiza la posibilidad de errores.

65 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a una mezcla madre para una composición de poliolefina reticulable que comprende un polímero de matriz y un catalizador de condensación de silanol (B), según cualquiera

de las realizaciones descritas anteriormente.

5 El polímero de matriz puede ser una poliolefina, de manera más adecuada, un polietileno, que puede ser un homopolímero o un copolímero de etileno, por ejemplo polietileno de baja densidad o copolímero de polietileno-acrilato de metilo, etilo o butilo, que contiene del 1% al 50% en peso del acrilato, y mezclas de los mismos.

Tal como se ha indicado, en la mezcla madre, los compuestos que se añaden al polietileno que contiene grupos silano están contenidos en forma concentrada, es decir, en una cantidad mucho más elevada que en la composición final.

10 La mezcla madre puede comprender el componente (B) en una cantidad del 0,3% al 15% en peso, de manera más adecuada, del 0,7% al 10% en peso.

Además, la mezcla madre también contiene algunos o todos los aditivos, por ejemplo, los estabilizantes.

15 La cantidad de los estabilizadores contenidos en la mezcla madre puede ser de hasta el 10% en peso.

La mezcla madre se combina con el polímero que contiene grupos silano en una cantidad del 1% al 10% en peso, de manera más adecuada, del 2% al 8% en peso.

20 La combinación se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento de combinación conocido, incluyendo la extrusión del producto final con una extrusora de husillo o una amasadora.

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para añadir un catalizador de condensación de silanol líquido a una extrusora, que comprende

25 - alimentar la extrusora con un polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables y añadir el catalizador de condensación de silanol de estaño inorgánico en forma de líquido mediante inyección directa a la extrusora,
- o mezclar el catalizador de condensación de silanol líquido con el polietileno con grupos silano hidrolizables e introducir la mezcla a la extrusora

30 - tal como una extrusora de cables
- extrudir dicho compuesto de la composición de polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables y el catalizador de condensación de estaño inorgánico líquido para formar un artículo y reticular dicho artículo.

35 La presente invención se refiere, además, a un hilo o cable, en particular, un cable de baja, media o alta tensión, que comprende la composición de polietileno, según cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente. El cable puede ser un cable de alimentación.

40 En una realización preferente, la presente invención se refiere a un cable de baja tensión que comprende uno o más conductores en un núcleo de cable, una capa aislante, posiblemente una capa de revestimiento, en la que, como mínimo, una de estas capas, de manera adecuada, la capa aislante, comprende la composición de polietileno descrita anteriormente.

Las capas aislantes para cables de alimentación de baja tensión tienen, en general, un grosor, como mínimo, de 0,4 mm, habitualmente, de 1 mm a 2,3 mm, y el grosor aumenta al aumentar la tensión del cable para la que está diseñado.

45 Habitualmente, el cable se fabrica mediante la coextrusión de las diferentes capas sobre el núcleo conductor. A continuación, se lleva a cabo la reticulación mediante curado por humedad, en el que, en presencia del catalizador de condensación de silanol, los grupos silano se hidrolizan bajo la influencia de agua o vapor, dando como resultado la separación del alcohol y la formación de grupos silanol, que, a continuación, se reticulan en una reacción de condensación, en la que el agua se separa.

50 La reticulación se puede llevar a cabo en condiciones ambientales o, de manera más adecuada, en condiciones de vapor, sauna o baño de agua a una temperatura de 70°C a 100°C.

55 En una realización de la presente invención, la composición de polietileno está completamente reticulada. Reticulada se define como una deformación en caliente ("hot set") después de 24 horas en un baño de agua a 90°C con un alargamiento de menos del 175% o, de manera adecuada, del 100% y/o un contenido de gel de más del 70% o, de manera adecuada, de más del 80%. Esta realización es aplicable en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

60 La presente invención se refiere, además, a la utilización de la composición de polietileno, según cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, para la fabricación de una capa de un hilo o cable. La presente invención es adecuada para una capa aislante de un cable de baja tensión.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

Procedimiento de prueba

5 1. Procedimientos de medición

a) Índice de fluidez:

10 El índice de fluidez MFR2 se midió según la norma ISO 1133 a 190°C y una carga de 2,16 kg para homopolímeros y copolímeros de etileno.

b) Densidad:

15 La densidad se midió según las normas ISO 1183D e ISO1872-2 para la preparación de muestras.

c) Contenido de comonomero:

20 Contenido (% en moles) de restos de silano funcionales (Si(Y)3-q) utilizando el análisis de fluorescencia por rayos X: la muestra en gránulos se presionó en una placa de 3 mm de grosor (150°C durante 2 minutos, bajo una presión de 5 bar y se enfrió hasta temperatura ambiente). Se analizó el contenido de átomos de Si mediante XRF, PW480/10 (suministrado por Phillips). Los resultados de XRF muestran el contenido total (% en peso) de Si y, a continuación, se calculan y se expresan en el presente documento como contenido en % en moles de los restos de silano funcionales (Si(Y)3-q).

25 Contenido (% en peso y % en moles) de comonomero polar: el contenido de comonomeros (% en peso) del comonomero polar se determinó de una manera conocida basándose en espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con 13C-RMN, tal como se describe en Haslam J, Willis HA, Squirrel DC. Identification and analysis of plastics ("Identificación y análisis de plásticos"), segunda edición, London Iliffe books; 1972. El instrumento de FTIR fue un Perkin Elmer 2000, 1scann, resolución de 4 cm⁻¹. El pico para el comonomero utilizado se comparó con el pico de polietileno, tal como es evidente para un experto en la materia (por ejemplo, el pico para acrilato de butilo a 3.450 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2.020 cm⁻¹). El % en peso se convirtió en % en moles mediante cálculo basándose en los moles totales de monómeros polimerizables.

35 Un procedimiento alternativo para determinar el contenido de silano y de comonomero polar es utilizar un procedimiento de RMN que daría los mismos resultados que con los procedimientos de rayos X y FTIR anteriores, es decir, los resultados serían comparables para los propósitos de la presente invención: contenido de comonomero (RMN): El contenido de comonomero se determinó mediante la utilización de 13C-RMN. Los espectros de 13C-RMN se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 p/p).

40 d) Alargamiento por deformación en caliente ("hot set elongation") (%): Para determinar que la composición de polietileno reticulable está curada adecuadamente, se determinan el alargamiento por deformación en caliente y la deformación permanente ("permanent set"), según la norma IEC 60811-2-1, midiendo la deformación térmica a 200°C y se utiliza una carga de 0,2 MPa. Se preparan tres muestras de ensayo de pesas a partir de una cinta que consiste en una composición de polietileno a analizar mediante el corte de las muestras de ensayo de la cinta. Cada muestra de ensayo se fija verticalmente desde un extremo superior de la misma en el horno y se une la carga de 0,2 MPa al extremo inferior de cada muestra de capa de ensayo. Después de 15 minutos a 200°C en el horno, se mide 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 elimina la fuerza de tracción (peso) de las muestras de ensayo y después se recupera a 50 200°C durante 5 minutos y, a continuación, se dejar enfriar a temperatura ambiente hasta temperatura ambiente. El % de deformación permanente se calcula a partir de la distancia entre las líneas marcadas.

e) El contenido de gel (% en peso): se mide según la norma ASTM D2765-90 utilizando una muestra que consiste en dicha composición de poliolefina reticulada con silano de la presente invención.

Preparación de la muestra:

60 Las mezclas madre de catalizador se combinaron en un Brabender y se granularon. Las composiciones se preparan según la siguiente tabla.

Se extrudieron cintas de 1,8 mm de grosor que consistían en el 95% de EVS (1,3% en peso) y el 5% de la mezcla madre de catalizador para las mediciones de deformación en caliente. Las cintas se conformaron en huesos de perro y se reticularon durante 24 horas en un baño de agua a 90°C antes de determinar la deformación en caliente.

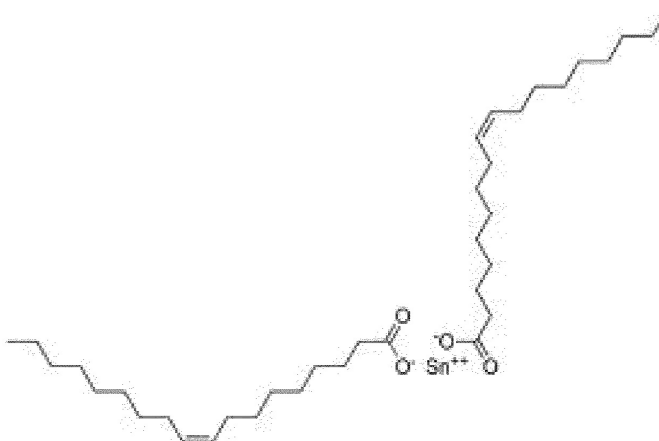
65 EVS (1,3% en peso): copolímero de VTMS-etileno producido mediante una polimerización a alta presión con iniciación por radicales libres, en el que se hicieron reaccionar monómeros de etileno con cantidades de vinil

ES 2 631 627 T3

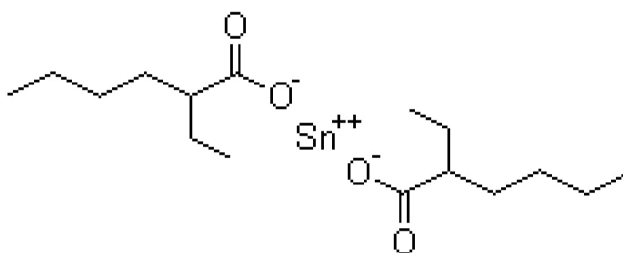
trimetoxisilano (VTMS) para producir un contenido de silano del 1,3% en peso en el copolímero. El índice de fluidez (MFR2 a 190°C), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), es 1 g/10 min

5 EBA (17% en peso): Copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA), que tiene un índice de fluidez (MFR2 a 190°C), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg) que es 7 g/10 min y el contenido de acrilato de butilo que es del 17% en peso con respecto a la cantidad total de monómeros para el EBA. El polietileno saturado fue preparado mediante un procedimiento de polimerización a alta presión.

10 Oleato de estaño (II), número de registro CAS 1912-84-1:



Bis(2-etilhexanoato) de estaño, número de registro CAS 301-10-0:



15

Dilaurato de dioctilestaño (DOTL), número de registro CAS 3638-18-8.

Tabla 1

Formulación de catalizador MB	Referencia DOTL	Inventión 1, oleato de estaño (II)	Inventión 2, bis(2-etilhexanoato) de estaño
Componente	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
EBA (17% en peso)	96,5	96	97
Catalizador	3,5	4	3
Extrusión de la cinta (cinta de 1,8 mm de grosor)			
Perfil térmico	150/160/170° C	150/160/170°C	150/160/170°C
Velocidad de avance	50 rpm	50 rpm	50 rpm
Resina de base	EVS(1,3% en peso)	EVS(1,3% en peso)	EVS(1,3% en peso)
Calidad de la cinta	Buena	Buena	Buena
Deformación en caliente después de 24 horas en un baño de agua a 90°C			
Alargamiento por deformación en caliente (%)	37	31	28
Deformación permanente en caliente (%)	0	2	0
Contenido de gel (%)	73	81	81

5 La tabla 1 muestra las formulaciones de mezcla madre, condiciones de extrusión de las cintas y los resultados del experimento de deformación en caliente para dos sales de estaño inorgánico (II) y la referencia DOTL. El alargamiento por deformación en caliente de los catalizadores de condensación de estaño inorgánicos el mejor que el del catalizador de condensación de estaño orgánico.

10 La condición de reticulación se selecciona para completar la reacción de condensación de silanol, es decir, el alargamiento por deformación en caliente no cambiará al prolongar el baño de agua a 90°C. Esto se interpreta como que el DOTL puede condensar suficientes grupos silano para obtener una deformación en caliente del 73%, que se considera como la reticulación completa. El catalizador de condensación inorgánico puede condensar aún más grupos silano para conseguir un mejor nivel de deformación en caliente. La evaluación del contenido de gel da el mismo resultado.

15 La calidad de la cinta se inspecciona visualmente para geles y otras deformaciones, es decir, la reticulación prematura.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno reticulable, que comprende
 5 (A) un polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables y
 (B) como mínimo, un catalizador de condensación de silanol,
 en la que el polietileno reticulable comprende grupos trimetoxisilano y/o trietoxisilano, el catalizador de condensación
 de silanol comprende un compuesto de estaño inorgánico en el que un átomo de estaño no tiene ningún enlace
 covalente a un átomo de carbono,
 10 en la que el polietileno reticulable se produce en un procedimiento radicalario a alta presión con vinil trimetoxisilano
 y/o vinil trietoxisilano como copolímero y en la que los grupos trimetoxisilano y/o trietoxisilano están directamente
 unidos a la cadena principal del polímero sin ningún espaciador.
2. Composición de polietileno reticulable, según la reivindicación 1, en la que el catalizador de condensación de
 silanol tiene la fórmula
 15
- $$[R^1O]Sn[OR^2] \quad (I)$$
- en la que R^1 y R^2 tienen, de manera independiente, como máximo, 30 átomos de carbono.
- 20 3. Composición de polietileno reticulable, según la reivindicación 2, en la que el catalizador de condensación de
 silanol tiene la fórmula
- $$[R^1COO]Sn[OOCR^2] \quad (II)$$
- 25 en la que Sn tiene un número de oxidación de 2+.
4. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el
 catalizador de condensación se selecciona entre 2-etilhexanoato de estaño (II) (301-10-0), acetato de estaño (II)
 30 (638-39-1), tartrato de estaño (II) (815-85-0), octoato de estaño (II) (1912-83-0), oleato de estaño (II) (1912-84-1),
 estearato de estaño (II) (6994-59-8), estearato de estaño (II) (7637-13-0), etóxido de estaño (II) (14791-99-2), laurato
 de estaño (II) (14974-55-1), acetilacetato de estaño (II) (16009-86-2), hexadecanoato de estaño (II) (35104-88-2),
 ácido glucónico de estaño (II) (35984-19-1), neodecanoato de estaño (II) (49556-16-3), hexafluoroacetilacetato de
 estaño (II) (51319-99-4) y oxalato de estaño (II) (814-94-8).
- 35 5. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el
 catalizador de condensación de silanol (B) comprende sólo un catalizador de condensación de silanol.
6. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en el
 polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables (A), los grupos silano están presentes en una cantidad del 0,1%
 40 al 3% en peso del componente (A).
7. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno
 reticulable con grupos silano hidrolizables (A) es un terpolímero que comprende también grupos polares.
- 45 8. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho, como
 mínimo, un catalizador de condensación de silanol está combinado en una mezcla madre, que comprende
 (C) un polímero de matriz de poliolefina en una cantidad del 50% en peso o más.
9. Composición de polietileno reticulable, según la reivindicación 8, en la que la mezcla madre sólo comprende un
 50 catalizador de condensación de silanol.
10. Cable que comprende una capa fabricada de una composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las
 reivindicaciones 1 a 9.
- 55 11. Cable, según la reivindicación 10, que es un cable de alimentación de baja, media o alta tensión.
12. Cable, según la reivindicación 10 u 11, en el que, como mínimo, la capa aislante está fabricada de una
 composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.