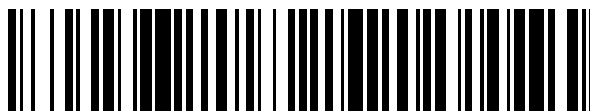


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 002**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/23 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
H01B 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2013** **PCT/FR2013/052059**
87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014** **WO14041287**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2013** **E 13765378 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017** **EP 2895536**

54 Título: **Mezcla primaria de iniciador y de promotor de reticulación**

30 Prioridad:

12.09.2012 FR 1258569

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

DEFRANCISCI, ALFREDO y
DEBAUD, FABIEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 635 002 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

Mezcla primaria de iniciador y de promotor de reticulación

Campo de la invención

- 5 La invención tiene por objeto la impregnación de gránulos de polímero (composición) mediante una mezcla de iniciador de radicales libres, previamente solubilizado en un promotor de reticulación (mezcla primaria). La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de polímero reticulado previamente impregnado con una mezcla de iniciador de radicales libres solubilizado en un promotor de reticulación.

El iniciador de radicales libres se selecciona entre los peróxidos orgánicos, los compuestos azoicos y mezclas de los mismos.

- 10 Los iniciadores de radicales libres, se descomponen térmicamente, produciendo radicales libres. Estos permiten aportar a numerosos polímeros, y más particularmente a los cauchos y a las poliolefinas excelentes características mecánicas, térmicas y químicas, gracias a la formación de enlaces covalentes entre las cadenas de polímeros. Esta operación se denomina reticulación. En el caso de una reticulación con peróxidos utilizados sin promotor, un enlace de reticulación es un enlace carbono-carbono entre las cadenas adyacentes del polímero.

- 15 Las reacciones prematuras de reticulación disminuyen las propiedades viscoelásticas del polímero, de modo que el material ya no puede ser transformado de manera adecuada e inducen la formación de partículas de gel llevando a una falta de homogeneidad del material.

Con el fin de evitar una descomposición prematura de dicho iniciador de radicales libres, es necesario mezclar el iniciador de radicales libres con el polímero a una temperatura que no sobrepase el punto de fusión del polímero.

- 20 Este procedimiento de impregnación del iniciador de radicales libres en los gránulos de polímero representa a menudo la etapa limitante en la producción de estos gránulos de polímero. En efecto, es necesario frecuentemente que esta etapa tenga lugar a una cierta temperatura y durante un cierto tiempo con el fin de asegurar una impregnación homogénea de los gránulos. Por lo tanto, es imperativo poder reducir al máximo este tiempo de impregnación.

- 25 Cuando el iniciador de radicales libres a temperatura ambiente está en estado sólido, necesita por tanto ser calentado en general por encima de su temperatura de fusión para poder ser incorporado en su forma líquida a una matriz polimérica.

Antes de ser transformados en el producto terminado ya sea mediante procesos de extrusión o de inyección, los gránulos de polímeros deben poder ser almacenados durante varios meses sin que el agente reticulante sea desorbido de dichos gránulos. Con el fin de evitar una falta de homogeneidad de composición del producto, el tiempo de desorción debe ser lo más prolongado posible.

- 30 La cantidad de iniciador de radicales libres, generalmente de los peróxidos orgánicos necesaria para la reticulación de los polímeros es suficientemente elevada para crear problemas de generación importante de COV (compuestos orgánicos volátiles). En efecto, las reacciones de reticulación tienden a liberar productos volátiles procedentes de la descomposición de los peróxidos orgánicos. Dependiendo de los resultados deseados, es necesario a continuación un largo procedimiento de desgasificación después de la producción de los productos terminados para eliminar algunos de estos productos volátiles, y más particularmente el metano en el caso de las aplicaciones de tipo cableado eléctrico.

Últimos avances de la técnica

- 40 Ninguno de los documentos de los últimos avances de la técnica permite en la actualidad resolver el conjunto de los problemas técnicos enunciados anteriormente.

El documento US 3455752 da a conocer una mezcla de polietileno y peróxido de dicumilo previamente fundida para la producción de polietileno reticulado para el revestimiento de cable eléctrico.

- 45 Aunque este modo de procedimiento permite la impregnación de peróxido orgánico en las partículas de polímero, este procedimiento no es satisfactorio en términos de capacidad de retención, el peróxido es desorbido los días siguientes de la impregnación.

Las reacciones de oxidación de los peróxidos orgánicos pueden ser inhibidas por la presencia de antioxidante. El documento US 4101512 da a conocer la disolución de un antioxidante en peróxido de dicumilo previamente fundido. A continuación, se añade esta mezcla a los gránulos de polietileno en las aplicaciones de revestimiento de cable eléctrico.

- 50

El documento US 7160958 da a conocer una mezcla de peróxido orgánico con un aditivo promotor de la absorción en las partículas de polímero a una temperatura superior al punto de fusión del peróxido orgánico y por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero.

El procedimiento descrito en este documento US 7160958 parece permitir un aumento de la velocidad de absorción del peróxido en los gránulos de polímero, pero sólo en los primeros minutos de la impregnación, aunque es sabido que la impregnación completa del polímero se alcanza generalmente en varias horas, para permitir que el peróxido se difunda de manera uniforme en el interior de los gránulos de polietileno. Se observa también que el procedimiento descrito explícitamente no se distingue de los documentos de la técnica anterior, a saber, que el iniciador o iniciadores de radicales libres, un eventual promotor de reticulación y el polímero se mezclan al mismo tiempo o en un plazo de tiempo corto o incluso muy corto.

Por otra parte, en este documento, el peróxido de dicumilo se añade en estado sólido a los gránulos de polietileno. En la industria este procedimiento de realización, en la actualidad, ya no se utiliza debido al riesgo de mala absorción a que puede dar lugar este procedimiento.

También es conocido el documento FR 7815556, que describe una composición termoplástica, caracterizada por que comprende:

- 100 a 5 partes en peso de (A) una composición de elastómero parcialmente vulcanizado obtenida por un tratamiento térmico dinámico en presencia de un peróxido orgánico, de una mezcla de 100 a 40 partes en peso de (a) un caucho de copolímero de olefina vulcanizable por los peróxidos,
- 0 a 60 partes en peso de (b) una materia plástica olefínica descompuesta por los peróxidos,
- siendo la suma del constituyente (a) y del constituyente (b) de 100 partes en peso, y
- 5 a 100 partes en peso de al menos un producto seleccionado entre (c) un material de caucho hidrocarbonado no vulcanizable por los peróxidos y
- (d) un plastificante de tipo aceite mineral; y
- 0 a 95 partes en peso de (B) una materia plástica olefínica; no representando la suma del constituyente (b) y del constituyente (B) menos de 5 partes en peso por 100 partes en peso de la composición final.

Pero en todos los ejemplos divulgados en este documento, la relación en peso del peróxido orgánico al promotor de reticulación es muy inferior a 1 (del orden de 0,6), lo que cambia fundamentalmente las propiedades fisicoquímicas de la composición.

Breve descripción de la invención

Se ha constatado, después de varios experimentos y manipulaciones, que la disolución previa del iniciador de radicales libres en un promotor de reticulación antes de la impregnación de esta mezcla en los gránulos de polímero con respecto a la utilización de un peróxido solo (sin disolución previa en un promotor de reticulación, eventualmente añadido después) presenta las siguientes ventajas:

- la mezcla del iniciador de radicales libres y del promotor de reticulación es o bien líquida a temperatura ambiente, o bien líquida a la temperatura de impregnación del polietileno, es decir, a una temperatura ligeramente superior a la temperatura ambiente;
- el tiempo de impregnación (del iniciador de radicales libres en el polietileno) se reduce claramente, pudiendo ser en algunos casos dividido por dos con respecto a la utilización de iniciador de radicales libres no solubilizado en el promotor de reticulación;
- la mezcla de iniciador de radicales libres y de promotor de reticulación no se desorbe del polímero, o lo hace con una cinética muy significativamente inferior con respecto a los procedimientos de los nuevos avances de la técnica;
- la cantidad de iniciador de radicales libres necesarios se reduce significativamente, pudiendo alcanzar esta reducción hasta un cuarenta por ciento (40 %) a la vez que se mantiene una densidad de reticulación equivalente a la de los procedimientos de los nuevos avances de la técnica;
- la liberación de los productos volátiles se reduce también significativamente, de la misma manera que la cantidad de iniciadores de radicales libres, y esta reducción puede alcanzar el 40 %, con respecto a la utilización de peróxido orgánico no solubilizado previamente con el promotor de reticulación.

La disolución del iniciador de radicales libres en un promotor de reticulación con el fin de formar la mezcla primaria es una operación previa realizada en un tiempo variable según el par peróxido/promotor seleccionado, así como según la temperatura de mezcla, y puede ir desde algunos minutos a varias horas. La disolución y la

homogeneización de la mezcla primaria es una etapa indispensable para garantizar los mejores resultados de la impregnación de la mezcla primaria en el polímero.

Así, la presente invención se refiere a una mezcla primaria destinada a la reticulación de polietileno, que comprende al menos un iniciador de radicales libres seleccionado entre los peróxidos orgánicos, los compuestos azoicos o mezclas de los mismos, caracterizada por que consiste en dicho iniciador de radicales libres y al menos un promotor de reticulación seleccionado entre los cicloalcanos que tienen 5 a 7 átomos de carbono, sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los compuestos aromáticos sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los monómeros a base de metacrilato, acrilato, maleimida, multi-sustituidos, y por que la relación en peso del iniciador de radicales libres al promotor de reticulación es superior o igual a 1, preferiblemente entre 1,5 y 4.

Otras características y particularidades de la mezcla primaria de la invención se presentan a continuación:

- preferiblemente, el promotor de reticulación es el trivinilcicloalcano y/o el divinilbenceno;
- preferiblemente, el iniciador de radicales libres es el peróxido de dicumilo, el 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano o el di-[(t-butilperoxi)isopropil]benceno o una mezcla de estos iniciadores;
- según una particularidad propia de la invención, la mezcla primaria se presenta en forma líquida a temperatura ambiente, es decir al menos a una temperatura comprendida entre 10 °C y 50 °C a presión ambiente (1 bar).

La invención se refiere también a una composición para la reticulación del polietileno, que comprende polietileno, con preferencia polietileno de baja densidad, caracterizada por que comprende además una mezcla primaria tal como se ha descrito anteriormente. Esta composición se entiende aquí como el conjunto de todos los componentes (iniciador de radicales libres, promotor de reticulación y polietileno) antes de que el polietileno se reticule.

Según una posibilidad ofrecida por la invención, la composición según la invención comprende además al menos un agente de protección anti UV, un agente de implementación, un agente anti-vaho, un agente antibloqueo, un agente de acoplamiento, un pigmento, un colorante, un plastificante, un fluidificante, un retardador de llama y/o un retardador de la reticulación.

La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de polietileno reticulado, que comprende una etapa final de reticulación de polietileno, en la que:

- se selecciona un iniciador de radicales libres entre los peróxidos orgánicos, los compuestos azoicos o mezclas de los mismos, preferiblemente dicho iniciador se selecciona entre el peróxido de dicumilo, el 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano o el di-[(t-butil-peroxi)isopropil]benceno o una mezcla de estos iniciadores, y en la que
- se selecciona al menos un promotor de reticulación entre los cicloalcanos que tienen 5 a 7 átomos de carbono, sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los compuestos aromáticos sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los monómeros a base de metacrilato, acrilato, maleimida, multi-sustituidos, preferiblemente dicho promotor se selecciona entre el trivinilcicloalcano y/o el divinilbenceno,

caracterizado por que se realiza inicialmente una etapa de dilución de dicho iniciador de radicales libres con dicho promotor de reticulación y después se realiza la impregnación de la mezcla primaria así formada (tal como se ha descrito antes), en forma líquida, con el polietileno.

Según una posibilidad ofrecida por la invención, durante la etapa mencionada de dilución, el promotor de reticulación está presente en forma líquida a temperatura y presión ambiente, es decir a una temperatura comprendida entre 10 °C y 50 °C a una presión de 1 bar.

Ventajosamente, la etapa de reticulación se realiza por extrusión o por inyección.

Finalmente, la presente invención se refiere al uso de la mezcla primaria como se ha descrito anteriormente o de la composición mencionada antes para la producción de cables, en particular para el transporte de fluidos o de corriente eléctrica.

La descripción que sigue se da únicamente con fines ilustrativos y no limitativos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se destina a la reticulación de polímeros. El polímero según la invención puede ser todo tipo de polímero que pueda ser reticulado por los peróxidos orgánicos, estando la presente invención más particularmente destinada a la reticulación de polietileno.

Con respecto al polietileno, se entiende que se incluyen los polietilenos de alta densidad (PE-HD), los polietilenos de baja densidad (PE-LD), los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), los polietilenos de muy baja densidad

(VLDPE), los polietilenos obtenidos por catálisis de metaloceno, los copolímeros de etileno con uno o varios comonomeros, tales como los terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), los copolímeros de etileno-propileno (EPM), los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), los copolímeros de etileno-acrilato de alquilo (EMA, EEA, EBA), los copolímeros de etileno-(alfa-omega)alcadienos.

Los otros polímeros a los que se refiere la presente invención son los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo hidrogenados (HNBR), los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo (NBR), los fluoroelastómeros (FKM), los polibutadienos (PBU). Se prefieren particularmente los polímeros tales como los polietilenos de alta densidad, los polietilenos de baja densidad y los copolímeros de etileno-propileno. Sin embargo, en el marco específico de la reticulación de polietileno y para esta invención, se seleccionarán de forma preferible los polietilenos de baja densidad.

Con respecto al iniciador de radicales libres, se entienden los peróxidos orgánicos y más particularmente los peróxidos orgánicos utilizados como agentes de reticulación tales como los peróxidos de dialquilo, los diperoxicetales y ciertos monoperoxicarbonatos, a los cuales se pueden añadir los compuestos azoicos. El iniciador de radicales libres de la mezcla primaria según la invención podrá consistir en uno o varios peróxidos orgánicos y/o compuestos azoicos.

Entre los peróxidos de dialquilo, los iniciadores preferidos son: peróxido de dicumilo (comercializado como Luperox[®] DC o Luperox[®] DCP), peróxido de di-t-butilo (Luperox[®] DI), peróxido de t-butilcumilo (Luperox[®] 801), el 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano (Luperox[®] 101), 2,5-dimetil-2,5-di(t-amilperoxi)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3 (Luperox[®] 130), 2,5-dimetil-2,5-di(t-amilperoxi)-hexano-3,α,α'-di-[(t-butil-peroxi)isopropil]benceno (Luperox[®] F), α,α'-di-[(t-amilperoxi)isopropil]benceno (Luperox[®] 180), peróxido de di-t-amilo (Luperox[®] DTA), 1,3,5-tri-[(t-butil-peroxi)isopropil]benceno, 1,3-dimetil-3-(t-butilperoxi)butanol, 1,3-dimetil-3-(t-amilperoxi)butanol. La mezcla de peróxido de dicumilo y de peróxido de 1,3 y 1,4-isopropilcumil cumilo (Luperox[®] DC60) es interesante también.

También se utilizan algunos monoperoxicarbonatos, tales como el monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo) (Luperox[®] TBEC), monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo (Luperox[®] TBIC) y monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etil-hexilo (Luperox[®] TAEC).

Entre los peróxidos de diacilo, el iniciador preferido es el peróxido de benzoilo (Luperox[®] A75).

Entre los diperoxicetales, los iniciadores preferidos son: 1,1-di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Luperox[®] 231), 4,4-di-(t-amilperoxi)valerato de n-butilo (Luperox[®] 230), 3,3-di-(t-butilperoxi)butirato de etilo (Luperox[®] 233), 2,2-di-(t-amilperoxi)-propano, 3,6,6,9,9-pentametil-3-etoxicarbonilmetil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano, 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano, 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de n-butilo, 3,3-di(t-amilperoxi)butirato de etilo, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano (Luperox[®] 331), 1,1-di(t-amil-peroxi)ciclohexano (Luperox[®] 531) y mezclas de los mismos.

Como compuestos azoicos, se pueden citar a modo de ejemplo el 2,2'-azobis-(2-acetoxipropano), el azobisisobutironitrilo, la azodicarbamida, el ácido 4,4'-azobis-cianopentanoico y 2,2'-azobismetilbutironitrilo.

Con respecto al promotor de reticulación, se entienden los cicloalcanos que tienen 5 a 7 átomos de carbono, sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los compuestos aromáticos sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los monómeros a base de metacrilato, acrilato, maleimida, multi-sustituidos.

Se pueden citar a modo de ejemplo el vinilciclohexano, el divinilciclohexano, el trivinilciclohexano, el vinilciclopentano, el di-isopropenilciclohexano y el tri-isopropenilciclohexano.

El ciclohexano sustituido con 1 a 3 grupos vinilo o alilo se utiliza ventajosamente, en particular el trivinilciclohexano.

El trivinilciclohexano comercial contiene mayoritariamente el 1,2,4-trivinilciclohexano.

Como promotor de reticulación de tipo aromático multi-sustituido, se pueden citar el divinilbenceno, el diisopropenilbenceno, el alfa metilestireno, el dímero de alfa-metilestireno y el trimelitato de trialilo.

Como promotor de reticulación a base de metacrilato multi-sustituido, se puede citar el dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de fenileno, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol 200, dimetacrilato de polietilenglicol 400, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol, dimetacrilato de 1,3-glicerol, dimetacrilato de diuretano y el trimetacrilato de trimetilolpropano.

El promotor de reticulación a base de metacrilato multi-sustituido se utiliza ventajosamente, en especial el dimetacrilato de etilenglicol y el trimetacrilato de trimetilolpropano.

Como promotor de reticulación a base de acrilato multi-sustituido, se puede citar el diacrilato de bisfenol A epoxi, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polietilenglicol 600, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de neopentilglicol etoxilato, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de uretano alifático, triacrilato de

trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, triacrilato de uretano alifático, triacrilato de trimetilolpropano y pentaacrilato de dipentaeritritol.

Como promotores de reticulación nitrogenados, se pueden citar el cianurato de trialilo, el isocianurato de trialilo, y la N,N'-m-fenilen-dimaleimida.

- 5 Se pueden citar también como monómeros multi-sustituídos con grupos vinílicos, el butadieno, el cloropreno y el isopreno.

En el marco de la presente invención, el trivinilciclohexano y el divinilbenceno se seleccionan preferiblemente como promotores de reticulación.

- 10 Entre los antioxidantes, se pueden citar los de la familia de las hidroquinonas, tales como la hidroquinona, el éter di(β-hidroxietílico) de hidroquinona, el éter monometílico de hidroquinona, la mono-tertiobutil-hidroquinona, la ditertiobutilhidroquinona y la ditertioamilhidroquinona; en particular, se pueden citar los antioxidantes de la familia de los compuestos fenólicos, tales como el bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno, el 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol y el 4,4'-tio-bis-(2-t-butil-5-metilfenol).

- 15 La presente invención se refiere a una mezcla primaria que tiene únicamente dos componentes, a saber, el iniciador de radicales libres y el promotor de reticulación. Una vez realizada esta mezcla primaria, se destina a ser impregnada de polietileno.

- 20 A esta composición (mezcla primaria según la invención con polietileno), se pueden añadir entonces diferentes componentes que pueden comprender agentes de protección UV; agentes de implementación, que tienen por función mejorar el aspecto final durante su implementación, tales como las amidas grasas, el ácido esteárico y sus sales, la etilen bis-estearamida o los polímeros fluorados; agentes anti-vaho; agentes antibloqueantes tales como la sílice o el talco; cargas tales como el carbonato de calcio y las nanocargas como por ejemplo las arcillas; agentes de acoplamiento tales como los silanos; agentes antiestáticos; agentes de nucleación; pigmentos; colorantes; plastificantes; fluidificantes y aditivos retardantes de llama tales como los hidróxidos de aluminio o de magnesio.

- 25 Según la invención, se pueden introducir también uno o varios retardantes de reticulación, después de la realización/fabricación de la mezcla primaria según la invención, tales como los compuestos antioxidantes de la familia de las hidroquinonas y de los antioxidantes fenólicos.

Estos aditivos se utilizan generalmente en contenidos comprendidos entre 10 ppm y 10000 ppm en peso con respecto al peso del polímero final. Los plastificantes, los fluidificantes y los aditivos retardantes de llama pueden alcanzar cantidades muy superiores a 10000 ppm.

- 30 Ejemplo de preparación de una mezcla primaria según la invención:

En primer lugar, se añaden diez (10) gramos (g) de peróxido de dicumilo a 10 g de trivinilciclohexano, a continuación, se agita el conjunto a una temperatura de 50 °C (Celsius) durante un período de cinco (5) minutos, la mezcla obtenida es homogénea. En esta etapa, se obtiene la mezcla primaria según la invención.

- 35 A continuación, se colocan 300 g de polietileno de baja densidad (LDPE) en un recipiente de vidrio, botella de tipo Schott de un (1) litro (L). Después, se añaden al LDPE, 6 g de la mezcla primaria calentada previamente a 60 °C, se coloca el recipiente cerrado en un mezclador de rodillos a una velocidad de 15 vueltas/min (vueltas por minuto). Una vez alcanzado el tiempo de impregnación, se recupera el componente a base de LDPE y se puede reticular a la temperatura apropiada (típicamente entre 170 °C y 200 °C).

Ensayos realizados:

- 40 - Medida del tiempo de impregnación

Ejemplo 1: iniciador de radicales libres utilizado solo

- 45 Se colocan 300 g de polietileno de baja densidad (LDPE) previamente calentados a 60 °C, en un recipiente de vidrio, botella de tipo Schott de 1 L (un litro). Después se añaden al LDPE, 6 g de peróxido de dicumilo, previamente calentado a 60 °C, y se coloca el recipiente cerrado sobre un mezclador de rodillos a una velocidad de 15 vueltas/min a 60 °C. A intervalos de tiempo regulares, se sacan de la botella 13 g del componente a base de LDPE y se colocan en 20 ml de metanol para ser mezclados durante 30 segundos (s) con ayuda de una espátula de madera y después se filtra la mezcla por un tamiz. El peróxido no adsorbido se retira así de la superficie del LDPE con el metanol, y el peróxido adsorbido se queda en los gránulos de LDPE que se secan a continuación sobre un tamiz bajo una campana extractora y se analizan después con ayuda de un reómetro de tipo RPA2000.

- 50 La evolución de la densidad de reticulación se detalla en la tabla nº 1 que sigue.

DCP 2 phr		RPA a 190 °C			Valores medios		
Extracción	Nº de test	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
00:15:00	Test 1	1,72	02:18		1,69	02:21	
	Test 2	1,65	02:24				
00:30:00	Test 1	2,63	02:27	01:41	2,65	02:22	01:38
	Test 2	2,66	02:16	01:35			
00:45:00	Test 1	3,43	02:17	01:09	3,57	02:17	01:07
	Test 2	3,70	02:18	01:05			
02:10:00	Test 1	10,63	02:04	00:34	11,16	02:04	00:34
	Test 2	11,68	02:04	00:33			
03:10:00	Test 1	14,20	01:59	00:31	14,59	02:00	00:31
	Test 2	14,97	02:01	00:30			
04:00:00	Test 1	18,45	02:00	00:29	18,38	02:00	00:30
	Test 2	18,31	01:59	00:31			
05:00:00	Test 1	20,39	02:00	00:28	20,05	01:59	00:28
	Test 2	19,71	01:58	00:28			

Tabla nº 1: evolución de las densidades y cinéticas de reticulación en función del tiempo de impregnación para el peróxido de dicumilo utilizado solo.

Ejemplo 2: iniciador de radicales libres previamente disuelto en el promotor de reticulación 1,2,4-trivinil-ciclohexano (composición 50/50)

Se colocan 300 g de polietileno de baja densidad (LDPE) previamente calentados a 60 °C en un recipiente de vidrio, a saber, por ejemplo, una botella de tipo Schott de 1 L. Después, se añaden al LDPE 7,2 g de una mezcla que contiene 50 % de peróxido de dicumilo y 50 % de trivinilciclohexano previamente calentada a 60 °C, y se coloca el recipiente cerrado sobre un mezclador de rodillos a una velocidad de 15 vueltas/min a 60 °C. A intervalos de tiempo regulares, se sacan de la botella 13 g de componente a base de LDPE y se colocan en 20 mililitros (ml) de metanol para ser mezclados durante 30 segundos con ayuda de una espátula de madera y después se filtra la mezcla por un tamiz. El peróxido no adsorbido se elimina entonces de la superficie del LDPE con el metanol, y el peróxido adsorbido se queda en los gránulos de LDPE que se secan a continuación sobre un tamiz bajo una campana extractora y se analizan después con ayuda de un reómetro de tipo RPA2000.

La evolución de la densidad de reticulación se detalla en la tabla nº 2 que sigue

DCP/TVCH 50/50 2,43 phr		RPA a 190 °C			Valores medios		
Extracción	Nº de test	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
00:15:00	Test 1	1,10	02:25		1,09	02:31	
	Test 2	1,08	02:38				
00:30:00	Test 1	4,01	02:27	01:09	4,21	02:29	01:07
	Test 2	4,41	02:31	01:05			
02:10:00	Test 1	16,60	02:19	00:36	16,84	02:20	00:36
	Test 2	17,08	02:21	00:36			
04:00:00	Test 1	17,89	02:26	00:37	18,15	02:24	00:37

DCP/TVCH 50/50 2,43 phr		RPA a 190 °C			Valores medios		
Extracción	Nº de test	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
	Test 2	18,41	02:22	00:37			
05:00:00	Test 1	21,62	02:26	00:37	21,44	02:28	00:39
	Test 2	21,25	02:29	00:41			

Tabla nº 2: evolución de las densidades y cinéticas de reticulación en función del tiempo de impregnación para el peróxido de dicumilo previamente mezclado con el trivinilciclohexano en proporciones másicas de 50 % de peróxido – 50 % de trivinilciclohexano.

Ejemplo 3: iniciador de radicales libres previamente disuelto en el promotor de reticulación 1,2,4-trivinilciclohexano (composición 75/25)

Se colocan 300 g de polietileno de baja densidad (LDPE) previamente calentados a 60 °C en un recipiente de vidrio, botella de tipo Schott de 1 L. Después, se añaden al LDPE, 5 g de una mezcla que contiene 75 % de peróxido de dicumilo y 25 % de trivinilciclohexano previamente calentada a 60 °C, y se coloca el recipiente cerrado sobre un mezclador de rodillos a una velocidad de 15 vueltas/min a 60 °C. A intervalos de tiempo regulares, se sacan de la botella 13 g de componente a base de LDPE y se colocan en 20 ml de metanol para ser mezclados durante 30 segundos con ayuda de una espátula de madera y después se filtra la mezcla a través de un tamiz. El peróxido no adsorbido se elimina entonces de la superficie del LDPE con el metanol, y el peróxido adsorbido se queda en los gránulos de LDPE que se secan a continuación sobre un tamiz bajo una campana extractora y se analizan después con ayuda de un reómetro de tipo RPA2000.

La evolución de la densidad de reticulación se detalla en la tabla nº 3 que sigue

DCP/TVCH 75/25 1,63 phr		RPA a 190 °C			Valores medios		
Extracción	Nº de test	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
00:15:00	Test 1	1,83	02:26		1,80	02:25	
	Test 2	1,77	02:25				
00:30:00	Test 1	3,92	02:29	01:09	3,95	02:28	01:08
	Test 2	3,97	02:26	01:08			
01:00:00	Test 1	10,44	02:15	00:38	10,36	02:15	00:39
	Test 2	10,28	02:14	00:39			
01:30:00	Test 1	14,48	02:07	00:33	14,40	02:08	00:34
	Test 2	14,31	02:09	00:34			
02:00:00	Test 1	17,11	02:04	00:32	17,04	02:05	00:33
	Test 2	16,97	02:06	00:33			
02:30:00	Test 1	16,30	02:03	00:33	16,91	02:00	00:32
	Test 2	17,52	01:57	00:30			
05:00:00	Test 1	21,22	02:04	00:33	21,10	02:06	00:35
	Test 2	20,98	02:08	00:36			

Tabla nº 3: evolución de las densidades y cinéticas de reticulación en función del tiempo de impregnación para el peróxido de dicumilo previamente mezclado con el trivinilciclohexano en proporciones másicas de 75 % de peróxido – 25 % de trivinilciclohexano.

Ejemplo 4: iniciador de radicales libres previamente disuelto en el promotor de reticulación divinil-benceno (composición 50/50)

Se colocan 300 g de polietileno de baja densidad (LDPE) previamente calentados a 60 °C en un recipiente de vidrio, botella de tipo Schott de 1 L. Después, se añaden al LDPE, 7,2 g de una mezcla que contiene 50 % de peróxido de

- 5 dicumilo y 50 % de trivinilciclohexano previamente calentada a 60 °C, y se coloca el recipiente cerrado sobre un mezclador de rodillos a una velocidad de 15 vueltas/min a 60 °C. A intervalos de tiempo regulares, se sacan de la botella 13 g de componente a base de LDPE y se colocan en 20 ml de metanol para ser mezclados durante 30 segundos con ayuda de una espátula de madera y después se filtra la mezcla sobre un tamiz. El peróxido no adsorbido se elimina entonces de la superficie del LDPE con el metanol, y el peróxido adsorbido se queda en los gránulos de LDPE que se secan a continuación sobre un tamiz bajo una campana extractora y se analizan después con ayuda de un reómetro de tipo RPA2000.

La evolución de la densidad de reticulación se detalla en la tabla nº 4 que sigue

DCP/DVB 50/50 2,43 phr		RPA a 190 °C			Valores medios		
Extracción	Nº de test	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
00:15:00	Test 1	0,801	02:26		0,80	02:26	
	Test 2						
00:30:00	Test 1	2,868	02:27	01:28	2,82	02:24	01:29
	Test 2	2,779	02:22	01:31			
00:45:00	Test 1	4,369	02:18	00:55	4,40	02:18	00:54
	Test 2	4,428	02:18	00:54			
02:10:00	Test 1	14,56	02:04	00:29	14,61	02:05	00:29
	Test 2	14,65	02:07	00:29			
03:10:00	Test 1	17,85	02:01	00:27	17,92	02:01	00:27
	Test 2	17,79	02:01	00:27			
04:00:00	Test 1	18,12	02:02	00:28	18,52	02:01	00:27
	Test 2	18,58	02:00	00:27			
05:00:00	Test 1	18,46	01:59	00:27	18,48	01:59	00:27
	Test 2	18,48	02:00	00:27			

- 10 Tabla nº 4: evolución de las densidades y cinéticas de reticulación en función del tiempo de impregnación para el peróxido de dicumilo previamente mezclado con el divinilbenceno en proporciones másicas de 50 % de peróxido – 50 % de divinilbenceno.

El gráfico nº 1 que sigue, presenta la comparación de los valores de densidad de reticulación obtenidos en el reómetro RPA 2000 entre los 4 sistemas, es decir, los ejemplos nº 1, nº 2, nº 3 y nº 4 descritos anteriormente.

- 15 Se ve claramente que el hecho de mezclar previamente el peróxido con el trivinilciclohexano produce una reducción muy significativa del tiempo de adsorción. Después de dos horas de mezcla, por ejemplo, las dos muestras de polietileno con los aditivos de las mezclas de trivinilciclohexano más peróxido de dicumilo presentan una densidad de reticulación superior a 16 dN.m, mientras que son necesarias aproximadamente cuatro horas para alcanzar esta misma densidad de reticulación con el peróxido de dicumilo añadido solo al polietileno (ejemplo nº 1).

- 20 La utilización de divinilbenceno mejora también la absorción del peróxido de dicumilo: la mezcla que contiene este aditivo necesita 3 horas para alcanzar una densidad de reticulación de 16 dN.m.

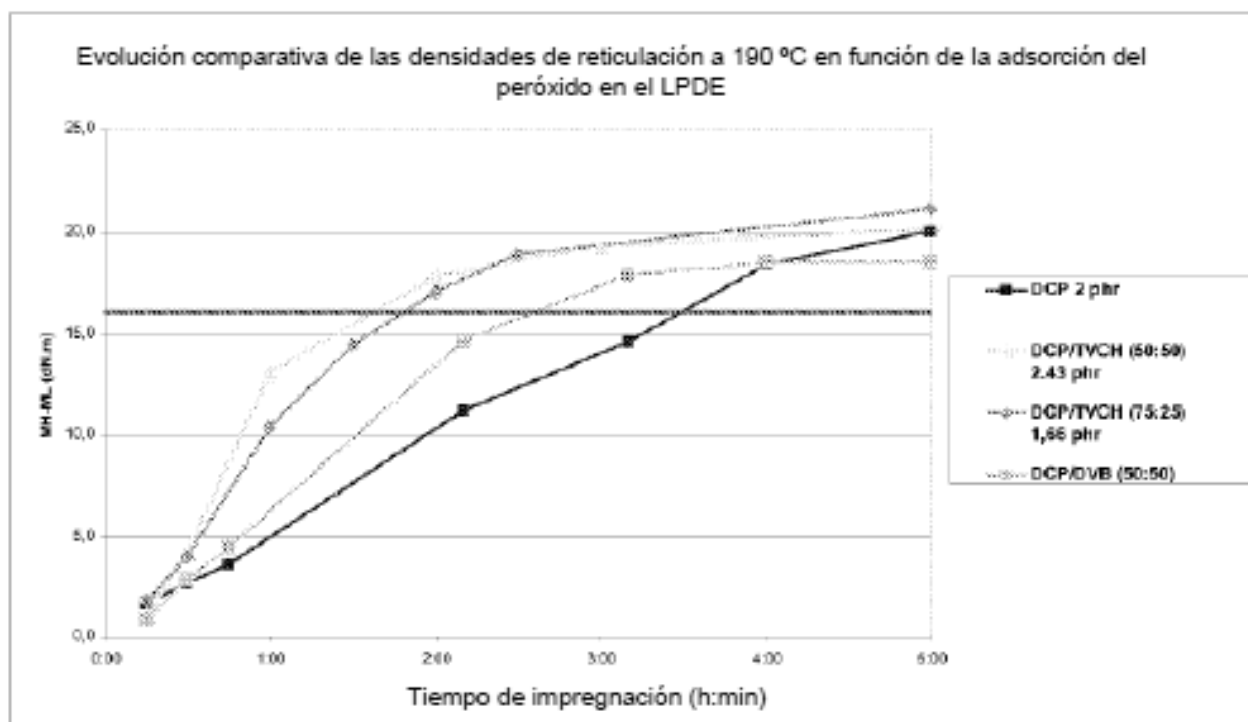


Gráfico nº 1: evolución de las densidades de reticulación en función del tiempo de impregnación para los 4 sistemas estudiados.

Medida del tiempo de desorción

5 Ejemplo 5: iniciador de radicales libres utilizado solo

- Se colocan 300 g de polietileno de baja densidad (LDPE) en un recipiente de vidrio, más precisamente, por ejemplo, una botella de tipo Schott de 1 L. Después, se añaden al LDPE, 6 g de peróxido de dicumilo previamente calentados a 60 °C, y se coloca el recipiente cerrado sobre un mezclador de rodillos a una velocidad de 15 vueltas/min a 60 °C.
- Una vez que se ha alcanzado el tiempo de impregnación, la botella se coloca en un recipiente hermético a una temperatura de 5 °C. A intervalos de tiempo regulares, se sacan de la botella 13 g de componente a base de LDPE y se colocan en 20 ml de metanol para ser mezclados durante 30 segundos con ayuda de una espátula de madera y después se filtra la mezcla a través de un tamiz. Los gránulos de polietileno de baja densidad se libran así del peróxido que se habrá desorbido. Los gránulos se secan a continuación sobre un tamiz bajo una campana extractora y después se analizan con ayuda de un reómetro de tipo RPA2000.
- La evolución de la densidad de reticulación se detalla en la tabla nº 5 que sigue, que demuestra que tiene lugar una desorción el primer día en el caso del peróxido de dicumilo solo.

DCP 2 phr		RPA a 190 °C			Valores medios		
Extracción	Nº de test	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
0 días	Test 1	20,39	02:00	00:28	20,05	01:59	00:28
	Test 2	19,71	01:58	00:28			
1 día	Test 1	14,85	01:58	00:31	14,60	01:59	00:31
	Test 2	14,35	02:00	00:31			
2 días	Test 1	14,32	01:59	00:32	14,49	01:59	00:32
	Test 2	14,66	01:59	00:31			
3 días	Test 1	14,73	02:00	00:31	14,62	02:00	00:31

DCP 2 phr		RPA a 190 °C			Valores medios		
Extracción	Nº de test	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
	Test 2	14,51	02:00	00:31			
4 días	Test 1	14,19	02:03	00:32	14,29	02:01	00:32
	Test 2	14,39	02:00	00:32			
5 días	Test 1	14,27	02:03	00:31	14,44	02:01	00:31
	Test 2	14,60	01:59	00:30			

Ejemplo 6: iniciador de radicales libres previamente disuelto en un promotor de reticulación (composición 50/50)

- Se colocan 300 g de polietileno de baja densidad (LDPE) en un recipiente de vidrio, botella de tipo Schott de 1 L. Después, se añaden al LDPE, 7,2 g de una mezcla que contiene 50 % de peróxido de dicumilo y 50 % de trivinilciclohexano previamente calentada a 60 °C, y se coloca el recipiente cerrado sobre un mezclador de rodillos a una velocidad de 15 vueltas/min a 60 °C. Una vez que se ha alcanzado el tiempo de impregnación, se coloca la botella en un recipiente hermético a 5 °C. A intervalos de tiempo regulares, se sacan de la botella 13 g de componente a base de LDPE y se colocan en 20 ml de metanol para ser mezclados durante 30 segundos con ayuda de una espátula de madera y después se filtra la mezcla a través de un tamiz. Los gránulos de LDPE se liberan así del peróxido que se habrá desorbido, y se secan a continuación sobre un tamiz bajo una campana extractora y después se analizan con ayuda de un reómetro de tipo RPA2000. La evolución de la densidad de reticulación se detalla en la tabla nº 6 que sigue, que demuestra que no se detecta ninguna desorción durante los cinco (5) primeros días en el caso del peróxido de dicumilo utilizado previamente mezclado con el trivinilciclohexano en las proporciones másicas de 50 % de peróxido – 50 % de trivinilciclohexano.

50/50 2,43 phr		RPA a 190 °C			Valores medios		
Extracción	Nº de test	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
0 días	Test 1	20,41	02:20	00:35	20,80	02:20	00:35
	Test 2	20,80	02:19	00:35			
1 día	Test 1	21,08	02:36	00:35	20,69	02:30	00:36
	Test 2	20,30	02:24	00:36			
2 días	Test 1	20,78	02:26	00:36	20,55	02:24	00:36
	Test 2	20,31	02:22	00:36			
3 días	Test 1	20,28	02:27	00:35	20,32	02:25	00:36
	Test 2	20,35	02:23	00:36			
4 días	Test 1	20,24	02:19	00:35	20,57	02:20	00:35
	Test 2	20,89	02:21	00:35			
5 días	Test 1	20,38	02:23	00:36	20,76	02:22	00:36
	Test 2	21,13	02:22	00:35			

- Tabla nº 6: evolución de las densidades y cinéticas de reticulación en función del tiempo de almacenamiento a 5 °C para el peróxido de dicumilo previamente mezclado con el trivinilciclohexano en las proporciones másicas de 50 % de peróxido – 50 % de trivinilciclohexano.

Ejemplo 7: iniciador de radicales libres previamente disuelto en un promotor de reticulación (composición 75/25)

- Se colocan 300 g de polietileno de baja densidad (LDPE) en un recipiente de vidrio, por ejemplo, una botella de tipo Schott de 1 L. Después, se añaden al LDPE, 7,2 g de una mezcla que contiene 50 % de peróxido de dicumilo y 50 % de trivinilciclohexano previamente calentada a 60 °C, y se coloca el recipiente cerrado sobre un mezclador de rodillos a una velocidad de 15 vueltas/min a 60 °C. Una vez que se ha alcanzado el tiempo de impregnación, se

- 5 coloca la botella en un recipiente (adiabático) a 5 °C. A intervalos de tiempo regulares, se sacan de la botella 13 g de componente a base de LDPE y se colocan en 20 ml de metanol para ser mezclados durante 30 segundos con ayuda de una espátula de madera y después se filtran a través de un tamiz. Los gránulos de LDPE son así liberados del peróxido que se habrá desorbido, se secan a continuación sobre un tamiz bajo una campana extractora y después se analizan con ayuda de un reómetro de tipo RPA2000. La evolución de la densidad de reticulación se detalla en la tabla nº 7 que sigue, que demuestra que no se detecta ninguna desorción durante los cinco (5) primeros días en el caso del peróxido de dicumilo utilizado previamente mezclado con el trivinilciclohexano en las proporciones másicas de 75 % de peróxido – 25 % de trivinilciclohexano.

75/25 1,66 phr		RPA a 190 °C			Valores medios		
Extracción	Nº de test	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)	M _H -M _L (dNm)	t ₉₀ (m:s)	ts2 (m:s)
0 días	Test 1	19,27	02:03	00:31	18,88	02:04	00:32
	Test 2	18,49	02:05	00:32			
1 día	Test 1	19,57	02:05	00:32	19,71	02:05	00:32
	Test 2	19,84	02:05	00:32			
2 días	Test 1	20,02	02:04	00:32	20,06	02:03	00:32
	Test 2	20,09	02:03	00:32			
3 días	Test 1	19,75	02:06	00:31	19,91	02:06	00:32
	Test 2	20,06	02:05	00:32			
4 días	Test 1	19,82	02:01	00:31	19,71	02:03	00:32
	Test 2	19,59	02:05	00:32			
5 días	Test 1	19,75	02:06	00:33	19,75	02:05	00:32
	Test 2	19,75	02:03	00:31			

- 10 Tabla nº 7: evolución de las densidades y cinéticas de reticulación en función del tiempo de almacenamiento a 5 °C para el peróxido de dicumilo previamente mezclado con el trivinilciclohexano en las proporciones másicas de 75 % de peróxido – 25 % de trivinilciclohexano.

El gráfico nº 2 que sigue, presenta la comparación de los valores de densidad de reticulación obtenidos con el reómetro de tipo RPA 2000 entre los 3 sistemas, (ejemplos nº 5, nº 6, y nº 7 presentados anteriormente).

- 15 Se ve claramente que el hecho de mezclar previamente el peróxido ralentiza de forma muy significativa el fenómeno de desorción, ya que no se detectó ninguna desorción al cabo de cinco (5) días a 5 °C mientras que en la referencia (ejemplo nº 5), el peróxido utilizado solo, se detectó desorción desde el primer día en las condiciones experimentales elegidas.

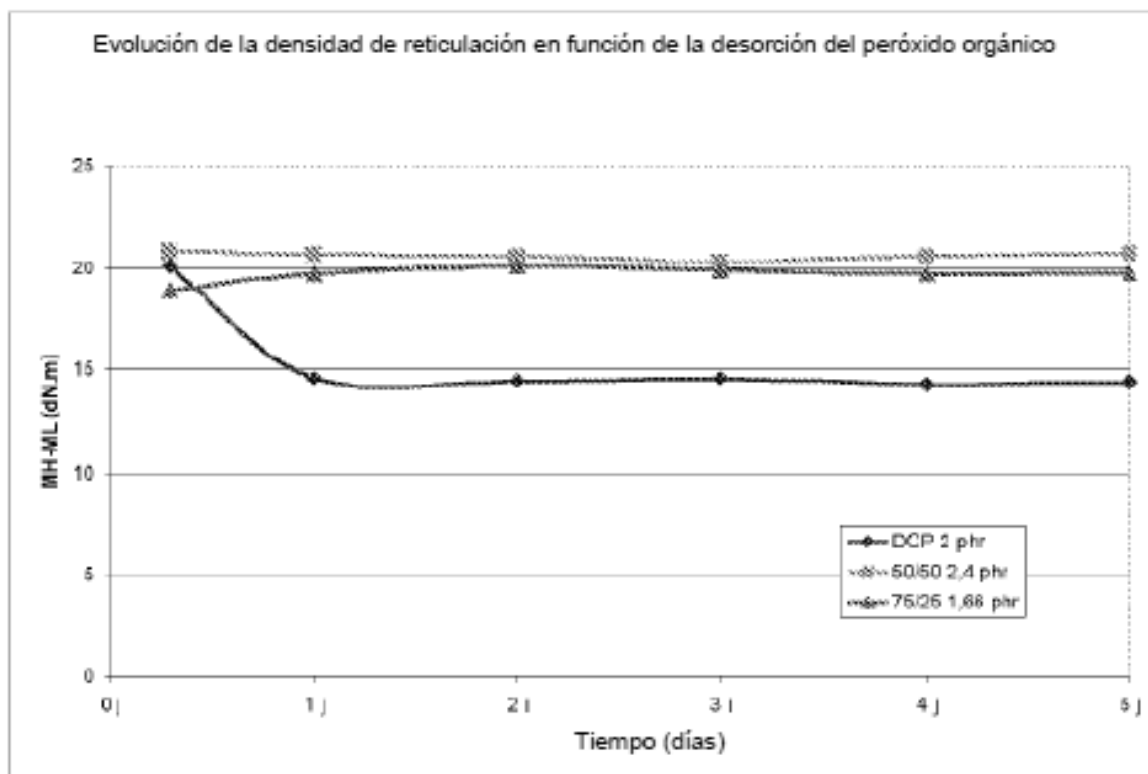


Gráfico nº 2: evolución de las densidades de reticulación en función del tiempo de almacenamiento a 5 °C para los 3 sistemas estudiados.

- 5 La presente invención permite reducir de manera significativa los productos volátiles, y más particularmente el metano, que proceden en su mayor parte de la descomposición del peróxido orgánico. En efecto se ha demostrado que la presente invención permite obtener niveles de reticulación aceptables utilizando hasta un 40 % menos de peróxido orgánico, y en consecuencia, se reduce también la cantidad de productos volátiles, llegando esta reducción hasta un 40 %.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla primaria destinada a la reticulación de polietileno, que comprende al menos un iniciador de radicales libres seleccionado entre los peróxidos orgánicos, los compuestos azoicos o mezclas de los mismos, caracterizada por que consiste en dicho iniciador de radicales libres y al menos un promotor de reticulación seleccionado entre los cicloalcanos que tienen 5 a 7 átomos de carbono, sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los compuestos aromáticos sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los monómeros a base de metacrilato, acrilato, maleimida, multi-sustituidos, y por que la relación en peso del iniciador de radicales libres al promotor de reticulación es superior o igual a 1, preferiblemente entre 1,5 y 4.
2. La mezcla según la reivindicación 1, caracterizada por que el promotor de reticulación es trivinilcicloalcano o divinilbenceno.
3. La mezcla según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada por que el iniciador de radicales libres es el peróxido de dicumilo, el 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano o el di-[(t-butil-peroxi) isopropil]benceno o una mezcla de estos iniciadores.
4. La mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que se presenta en forma líquida a temperatura ambiente, esto es al menos a una temperatura entre 10 °C y 50 °C a presión ambiente (1 bar).
5. Una composición para la reticulación de polietileno, que comprende polietileno, preferiblemente polietileno de baja densidad, caracterizada por que comprende además una mezcla primaria según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
6. La composición según la reivindicación 5, caracterizada por que comprende además al menos un agente de protección UV, un agente de implementación, un agente anti-vaho, un agente antibloqueo, un agente de acoplamiento, un pigmento, un colorante, un plastificante, un fluidificante, un retardante de llama y/o un retardante de la reticulación.
7. Un procedimiento de fabricación de polietileno reticulado, que comprende una etapa final de reticulación de polietileno, en la que:
 - se selecciona un iniciador de radicales libres entre los peróxidos orgánicos, los compuestos azoicos o mezclas de los mismos, preferiblemente dicho iniciador se selecciona entre el peróxido de dicumilo, el 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano o el di-[(t-butilperoxi)isopropil]benceno o una mezcla de estos iniciadores, y en la que
 - se selecciona al menos un promotor de reticulación entre los cicloalcanos que tienen 5 a 7 átomos de carbono, sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los compuestos aromáticos sustituidos con 1 a 3 grupos vinilo, alilo o isopropenilo, los monómeros a base de metacrilato, acrilato, maleimida, multi-sustituidos, preferiblemente dicho promotor se selecciona entre el trivinilcicloalcano y/o el divinilbenceno,caracterizado por que se realiza inicialmente una etapa de dilución de dicho iniciador de radicales libres con dicho promotor de reticulación, y después se realiza la impregnación de la mezcla primaria así formada según una de las reivindicaciones 1 a 5, en forma líquida, con el polietileno.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que durante la mencionada etapa de reticulación, el promotor de reticulación está presente en forma líquida a temperatura y presión ambiente, es decir a una temperatura comprendida entre 10 °C y 50 °C a una presión de 1 bar.
9. El procedimiento según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, caracterizado por que la etapa de reticulación se realiza por extrusión o por inyección.
10. La utilización de la mezcla primaria según las reivindicaciones 1 a 4 o de la composición según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, para la producción de cables, en particular para el transporte de fluidos o de corriente eléctrica.