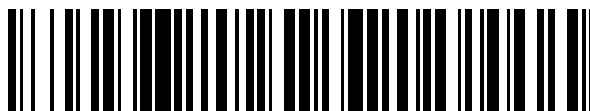


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 542**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)

C08L 43/04 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2015 PCT/EP2015/053554**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15124701**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2015 E 15705322 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 3107954**

54 Título: **Mezclas poliméricas**

30 Prioridad:

21.02.2014 EP 14156143

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

12.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**UEMATSU, TAKASHI;
FAGRELL, OLA;
HERMANSSON, ÅSA y
LINDER, ÅSA**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 649 542 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

Mezclas poliméricas

5 Sector de la invención

La presente invención se refiere a una composición polimérica de silano curable por humedad y, más particularmente, a una composición polimérica que está altamente diluida por un componente que no contiene silano, a la vez que conserva buenas propiedades a temperaturas elevadas. La presente invención se refiere también a una capa de cable de dicha composición polimérica, de forma adecuada, una capa semiconductora de un cable de alimentación.

Antecedentes de la invención

15 Es conocido el modificar los polímeros para adaptar sus propiedades. La reticulación de polímeros es un procedimiento de modificación bien conocido en muchas aplicaciones finales de polímeros. La reticulación de polímeros, tales como poliolefinas, contribuye sustancialmente, entre otros aspectos, a la resistencia al calor y a la deformación, propiedades de fluencia, resistencia mecánica, así como a la resistencia química y a la abrasión de un polímero. En aplicaciones de alambre y cable, los polímeros reticulados, tales como polietilenos reticulados, se utilizan de forma común como material de capa, por ejemplo, en capas aislantes, semiconductoras y/o de cubierta.

En aplicaciones de alambre y cable, un cable típico comprende, como mínimo, un conductor rodeado por una o más capas de materiales poliméricos. En los cables de alimentación, entre los que se incluyen de medio voltaje (MV), alto voltaje (HV) y voltaje extra alto (EHV), dicho conductor está rodeado por varias capas, entre las que se incluyen una capa semiconductora interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductora externa, en ese orden. Los cables se producen de forma común extruyendo las capas sobre un conductor. Posteriormente, de forma habitual una o más de dichas capas se reticulan para conseguir las propiedades deseadas para el cable del producto final, de forma habitual, la capa semiconductora interna y/o la semiconductora externa.

Un procedimiento de reticulación bien conocido es la reticulación de grupos funcionales, por ejemplo, mediante hidrólisis de grupos silano hidrolizables, que están unidos a un polímero, y condensación posterior de los grupos silanol formados utilizando un catalizador de condensación de silanol, por ejemplo, carboxilatos de metales, tales como estaño, zinc, hierro, plomo y cobalto; bases orgánicas; ácidos inorgánicos; y ácidos orgánicos. La reticulación de polímeros a través de sus grupos silano se conoce como tecnología de reticulación de silano, y para grupos de silano hidrolizables se denomina también tecnología de curado por humedad. Los grupos silano se pueden introducir en la estructura polimérica 1) mediante copolimerización de monómeros, tales como monómeros olefinicos, con comonómeros que tienen fracciones de silano, o 2) mediante injerto en un polímero de compuestos que tienen fracciones de silano reticulables, tales como compuestos silano insaturados con uno o más grupos silano hidrolizables. Generalmente, el injerto se realiza mediante reacción por radicales utilizando agentes generadores de radicales libres. La generación de radicales libres que utiliza agentes generadores de radicales libres se utiliza, de este modo, convencionalmente, por ejemplo, (a) para reticular un polímero, entre otros aspectos, para formar principalmente enlaces de reticulación interpolimérica (puentes) mediante reacción por radicales, (b) para injertar un polímero, es decir, para introducir compuestos, tales como dichos compuestos de silano, en una cadena polimérica (en la cadena principal y/o en las cadenas laterales) por reacción por radicales, y también (c) para reducir la viscosidad de un polímero, por ejemplo, para modificar las propiedades reológicas, tales como el índice de fluidez (MFR), mediante reacción por radicales. Cuando se injertan compuestos que contienen grupos silano en un polímero de polietileno utilizando agentes generadores de radicales libres, también se produce entonces una reticulación indeseable como una reacción secundaria no deseada. La reticulación aumenta la viscosidad del polietileno y, como resultado, disminuye además el MFR. Un polímero altamente viscoso es difícil de procesar, por ejemplo, extruir, ya que se requiere un aporte elevado de alimentación para conseguir una mezcla suficiente, es decir, homogeneidad, y una productividad suficiente (velocidad de producción) durante la etapa de procesamiento. Una entrada de alimentación más elevada y, de este modo, el calor generado por debido a un material viscoso, puede provocar intrínsecamente una degradación no deseada del polímero. De este modo, la reacción de reticulación secundaria limita la cantidad de grupos silano a injertar, ya que a mayor cantidad de grupos silano se necesita más agente generador de radicales libres, por lo que también tienen lugar más reacciones secundarias de reticulación que dan como resultado un aumento de la viscosidad (disminución del MFR) del polímero. Por consiguiente, para permitir una capacidad de procesamiento suficiente, normalmente, la cantidad de grupos silano reticulables debe mantenerse relativamente baja y, de este modo, el grado resultante de reticulación del polietileno injertado con silano. Dicho grado de reticulación se puede expresar, entre otros aspectos, como el contenido de geles o midiendo las propiedades de alargamiento en caliente del material polimérico reticulado. De este modo, en la técnica anterior, para mantener una capacidad de procesamiento suficiente, dicho grado de reticulación de polímeros injertados con silano y reticulados con silano se ha mantenido convencionalmente en un nivel que, cuando se define como el contenido de geles de un polímero reticulado, corresponde a un contenido de geles del 25-30% en peso, cuando se mide, según la norma ASTM D2765-95 utilizando una muestra de polímero reticulado. Por ejemplo, los materiales semiconductores de la capa de cable tienen, de forma habitual, un contenido elevado de carga, generalmente negro de humo, para proporcionar la propiedad de conductividad deseada, por lo que dicha carga aumenta también la

viscosidad del material polimérico.

Además, se ha descubierto que cierto tipo de negro de humo puede provocar reticulación prematura no deseada, conocida como "scorch", que puede tener lugar durante la producción de capas de cable que da como resultado bultos en los cables, debido a una formación de gel demasiado temprana e irregular. Esta reticulación prematura puede deberse probablemente a las propiedades superficiales de dicho negro de humo. De este modo, en la práctica, la utilización de polímeros injertados con silano reticulable de la técnica anterior ha sido limitado, si no nulo, en aplicaciones, tales como en materiales reticulables de capa semiconductor. Por consiguiente, existe una necesidad continua de composiciones poliméricas alternativas adecuadas para diferentes áreas de aplicación.

De este modo, existe todavía la necesidad de un procedimiento sencillo para preparar una composición polimérica reticulable por silano con capacidad de procesamiento y flexibilidad mejoradas que todavía cumpla con las especificaciones objetivo de tracción, alargamiento y estado de curado para capas semiconductoras en cables de alimentación.

El documento EP2164900 de Dow da a conocer una mezcla con, como mínimo, un 60% en peso de un polímero que contiene silano, en el que la mezcla se diluye con un segundo componente, en la que el alargamiento en caliente disminuye con cantidades aumentadas de un componente plastómero. Otras patentes enseñan la adición de un componente de poliolefina termoplástica, por ejemplo, los documentos EP449939, EP736065 y EP1916672. Ninguno de ellos muestra que se pueda conseguir una reticulación suficiente.

Características de la invención

La presente invención es una composición polimérica que comprende una resina base que comprende (A) del 20% en peso al 55% en peso de un polietileno reticulable por silano (B) una poliolefina termoplástica sin grupos silano, en la que la composición polimérica comprende (C) una carga con un área superficial BET de nitrógeno mayor de 3 m²/g, cuando se mide según la norma ASTM D3037, en la que la poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) es un polietileno elastómero termoplástico, y la cantidad total de grupos silano en la resina base es, como mínimo, del 0,1% en peso y menos del 0,8% en peso. La resina base es el componente polimérico de una composición polimérica. Se define que los polímeros tienen más de, como mínimo, 1.000 unidades repetitivas.

Silano reticulable significa que una reacción de condensación de silanol puede formar enlaces covalentes con otros grupos silano. Los enlaces covalentes formarán una red y reticularán el polímero. El grado de reticulación se puede medir, por ejemplo, mediante el contenido de geles y el alargamiento en caliente. Un termoplástico es procesable como un fundido por encima de una temperatura específica, y vuelve a un estado sólido al enfriarse.

En la presente memoria descriptiva, poliolefina significa un polímero que comprende principalmente etileno y alfa-olefinas (alquenos), normalmente etileno, propileno, butileno, hexeno y octeno o mezclas de los mismos.

La presente invención está mezclando menos del 59% en peso de un polietileno (A) reticulable por silano con una poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) y una carga (C) con un área superficial BET de nitrógeno mayor de 3 m²/g. La composición polimérica se reticula de forma adecuada con un catalizador de condensación. El resultado es una composición polimérica reticulada con silano con contenido elevado de geles y buenas propiedades de alargamiento en caliente que cumplen las especificaciones para capas semiconductoras en cables de alimentación. Esto es sorprendente, ya que el elastómero añadido no contiene grupos reticulables o funcionales que puedan ayudar a la formación de la red. La presente invención está añadiendo además una poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) que permite adaptar los parámetros de proceso de la composición polimérica fundida, así como las propiedades físicas de la composición polimérica reticulada.

Es una parte esencial de la presente invención que (B) sea termoplástico. Esto permite una fácil capacidad de procesamiento y una buena mezcla con el polietileno reticulable por silano (A). La resina base puede estar en una fase (homogénea) o en diferentes fases (heterogénea). La esencia de la presente invención es una red reticulada que mantiene unida la composición polimérica. El término reticulado se puede describir por el alargamiento en caliente y/o el contenido de geles. Estos términos describen dos tipos diferentes de comportamiento de reticulación. El alargamiento en caliente que mide las propiedades de la composición polimérica reticulada a temperaturas elevadas, por encima del punto de fusión de polietileno reticulable por silano no reticulado (A) y la poliolefina termoplástica, es decir, la poliolefina termoplástica (B) estará en estado fundido si el sistema es un sistema de dos fases. El contenido de geles mide los polímeros solubles de una muestra reticulada.

La carga (C) es una parte esencial de la presente invención. Las cargas pueden ayudar a aumentar las propiedades mecánicas. Esto se ve generalmente a temperaturas más bajas, es decir, por debajo del punto de fusión de la poliolefina termoplástica (B), no a temperaturas elevadas a las que se mide el alargamiento en caliente. El contenido de geles no se ve afectado por las cargas.

La superficie BET es una medición de la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida y sirve como base para una importante técnica de análisis para medir el área superficial específica de un material. En otras

palabras, es una medición de la funcionalidad de una superficie. Cuanto mayor sea el área superficial, más activa puede ser la superficie. En la presente invención, es importante que la superficie esté activada, expresada como una superficie BET elevada.

5 Una realización de la presente invención es un cable que comprende una capa en un cable, más específicamente una capa semiconductora en un cable, que comprende una capa semiconductora interna, una capa aislante, una capa semiconductora externa y una capa de cubierta, en la que, como mínimo, una capa semiconductora está producida con una composición polimérica con menos del 59% en peso de un polietileno reticulable por silano (A) y una poliolefina elastomérica sin grupos silano (B), en la que la composición polimérica comprende una carga (C) con un área superficial BET de nitrógeno mayor de 3 m²/g.

10 Otra realización de la presente invención es un artículo reticulado producido con una composición polimérica con menos del 59% en peso de un polietileno reticulable por silano (A) y una poliolefina termoplástica sin grupos silano (B), en la que la composición polimérica comprende una carga (C) con un área superficial BET de nitrógeno de 3 m²/g, en el que el contenido de gel es, como mínimo, del 40% en peso y el alargamiento en caliente, medido a 0,2 MPa, da un alargamiento por debajo del 175% a 200°C.

Descripción detallada de la invención

20 En una realización de la presente invención, el polietileno reticulable por silano (A) está en una cantidad del 20% en peso al 55% en peso, de manera adecuada, del 20 al 50% en peso en la resina base.

Una realización de la presente invención, el polietileno reticulable por silano (A) está presente en una cantidad del 30% en peso al 80% en peso, de manera adecuada, del 40 a 75% en peso en la resina base.

25 La suma total de la resina base es del 100% en peso. La resina base puede comprender componentes poliméricos adicionales. Es parte esencial de la presente invención que ningún componente, excepto el polietileno reticulable por silano (A), comprenda algún grupo silano.

30 La poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) es, de forma adecuada, un elastómero termoplástico de polietileno. Los elastómeros termoplásticos (TPE), denominados a veces cauchos termoplásticos, son una clase de copolímeros que comprenden materiales con propiedades termoplásticas y elastoméricas. Los TPE tiene tres características esenciales:

35 1. La capacidad de estirarse a alargamientos moderados y, al eliminar la tensión, volver a algo cercano a su forma original.

2. Procesables como un fundido por encima de una temperatura específica, y que vuelven a un estado sólido al enfriarse.

40 3. Ausencia de fluencia significativa.

El elastómero termoplástico de polietileno debe tener una baja cristalinidad para ser elástico. Normalmente, el grado de cristalinidad es del 40% en peso o inferior, e incluso puede ser inferior al 30% en peso.

45 La definición de polietileno es un polímero con más del 50% en peso de monómero de etileno. El polietileno puede comprender, además, alfa-olefinas y comonómeros con uno o más grupos vinilo y uno o más grupos funcionales, tal como comonómeros polares.

50 En una realización de la presente invención, la poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) es un polietileno elastómero termoplástico, tal como un copolímero de polietileno, de manera adecuada, un copolímero de polietileno polar (D) o plastómero (E) o una mezcla de los mismos. El plastómero (E) puede ser una poliolefina, de manera adecuada, un copolímero de polietileno. De la manera más adecuada, la poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) es una mezcla de un copolímero de polietileno polar (D) y un plastómero copolímero de polietileno (E).

55 Los copolímeros de polietileno polares (D) tienen comonómeros con grupos polares. Entre los ejemplos de comonómeros polares están: (a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (b) acrilatos o metacrilatos, tales como acrilato o metacrilato de metilo, acrilato o metacrilato de etilo, acrilato o metacrilato de butilo y acrilato o metacrilato de hidroxietilo, (c) ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, tales como ácido acrílico o metacrílico, ácido maleico y ácido fumárico, derivados del ácido acrílico o metacrílico, tales como acrilonitrilo o metacrilonitrilo y acrilamida o metacrilamida y (e) vinil éteres, tales como vinil metil éter y vinil fenil éter. El etileno polar se produce mediante una polimerización a alta presión con iniciación por radicales libres.

65 Una realización utiliza comonómeros, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo (EVA) y acrilato o metacrilatos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acrilato o metacrilato de metilo (EMA y EMMA). Comonómeros especialmente adecuados son

acrilato de butilo (EBA), acrilato de etilo (EEA) y acrilato de metilo (EMA). Se pueden utilizar dos o más de estos compuestos olefinicamente insaturados en combinación. La expresión "ácido (met)acrílico" pretende abarcar tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico.

5 La cantidad de unidades monoméricas que contienen grupos polares en el copolímero de polietileno polar (D) es del 5 al 40% en peso, de manera adecuada del 10 a 30% en peso, y de manera aún más adecuada del 15 al 30% en peso.

10 En una realización, la cantidad total de comonómeros polares, excluyendo los grupos silano, en la resina base es del 1% en peso al 20% en peso, de manera adecuada, del 5% en peso al 15% en peso. El monómero polar se selecciona, de manera adecuada, entre EVA, EBA, EMA, EMMA y EEA o mezclas de los mismos, de la manera más adecuada, entre EBA, EMA y EEA.

15 En la presente memoria descriptiva, el plastómero (E) significa una poliolefina de muy baja densidad, más preferentemente, una poliolefina de muy baja densidad polimerizada utilizando catálisis de sitio único, preferentemente catálisis de metaloceno. Normalmente, el plastómero de poliolefina (E) son copolímeros de etileno. Estos plastómeros de poliolefina (E) tienen habitualmente una densidad inferior o igual a $0,91 \text{ g/cm}^3$, de manera más adecuada, inferior o igual a $0,905 \text{ g/cm}^3$. La densidad habitualmente es superior a $0,860 \text{ g/cm}^3$, de manera más adecuada, superior a $0,880 \text{ g/cm}^3$. Preferentemente, los plastómeros de poliolefina (E) tienen un índice de fluidez, de
20 menos de, aproximadamente, 50 g/10 min, adecuadamente, entre 0,3 y 20/10 min y, de manera más adecuada, entre 0,5 y 20/10 min.

25 En una realización preferente, los plastómeros de poliolefina (E) se preparan, como mínimo, con un catalizador de metaloceno. La resina de plastómero (E) también se puede preparar con más de un catalizador de metaloceno o puede ser una mezcla de múltiples resinas de plastómero preparadas con diferentes catalizadores de metaloceno. En algunas realizaciones, el plastómero (E) es un polímero de etileno sustancialmente lineal (SLEP). Los SLEP y otros plastómeros catalizados por metaloceno (E) son conocidos en la técnica, por ejemplo, el documento US 5.272.236. Estas resinas también están disponibles en el mercado, por ejemplo, como plastómeros Queo[®] disponibles de Borealis, resinas de plastómero ENGAGE[®] disponibles de Dow Chemical Co. o polímeros EXACT[®] de Exxon o polímeros TAFMER[®] de Mitsui.
30

35 En una realización, el elastómero de poliolefina es, de manera adecuada, incompatible (es decir, inmiscible) con el polímero funcionalizado con silano. Esto contrasta con los sistemas de la técnica anterior que se basan en un procedimiento de injerto mediante radicales o mezclas de cubierta de copolímero de silano con polietilenos cristalinos que son mutuamente compatibles. La mezcla final tiene un rendimiento de curado, propiedades mecánicas y flexibilidad excelentes.

40 De manera adecuada, la carga (C) está presente en una cantidad del 1 al 40% en peso, de manera adecuada del 25 al 40% en peso. La carga (C) es adecuadamente un negro de humo. En una realización de la presente invención, la carga (C) es un negro de horno o negro de acetileno con un área superficial de 30-80 m²/g, medición determinada por absorción de nitrógeno. En una realización, los negros de humo son eléctricamente conductores, por ejemplo, grados de negros de humo descritos con códigos ASTM Nxxx, negro de acetileno, negro de horno y negro de Ketjen. Ejemplos de negros de humo adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 98/014516, otro ejemplo es negro de humo UV.
45

50 En una realización de la presente invención, la composición polimérica tiene una cantidad total de grupos silano por debajo del 1% en peso, de manera adecuada, por debajo del 0,8% en peso. En aún otra realización de la presente invención, la cantidad total de grupos silano está por debajo del 0,6% en peso, la cantidad mínima de grupos silano es, como mínimo, del 0,1% en peso y, de manera adecuada, del 0,3% en peso. Un efecto de la presente invención es que la cantidad total de silano puede reducirse mientras se mantienen buenas propiedades de reticulación, tales como el alargamiento en caliente y el contenido de geles. La cantidad de grupos silano se mide, según lo descrito en la parte de ejemplo de procedimientos de medición, contenido de comonómero del silano funcional.

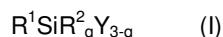
55 Un aspecto de la presente invención es reducir la cantidad total de grupos silano en la resina base. El beneficio es una menor cantidad de grupos silano reactivos en la composición polimérica. Esto reducirá el coste total de la composición polimérica. El polímero fundido tiene las propiedades de la poliolefina termoplástica y la composición polimérica reticulada tiene las propiedades de la composición polimérica reticulada con silano normal (no diluida). La disminución de la cantidad total de grupos silano mejorará las propiedades de envejecimiento térmico de la composición polimérica.
60

65 El polietileno (A) reticulable por silano se puede preparar mediante muchos procedimientos convencionales. Los grupos silano hidrolizables pueden introducirse en el polietileno por copolimerización, por ejemplo, de monómeros de etileno con uno o más comonómeros que contienen grupos silano o mediante injerto, es decir, mediante modificación química del polímero mediante la adición de grupos silano, principalmente en una reacción por radicales. Se utiliza el injerto de forma común y los polímeros son ampliamente utilizados. Los beneficios de la copolimerización son que no hay residuos de peróxido polar o vinilsilanos sin reaccionar en el artículo final. Esto

hará que el producto final sea más uniforme, con mejor consistencia y mejor calidad. La estabilidad al almacenamiento del etileno copolimerizado con viniltriétoxosilano y/o viniltrimetoxosilano, producido en un procedimiento por radicales a alta presión, mejora enormemente en comparación con las soluciones injertadas. Otro beneficio es la menor manipulación de vinilsilanos líquidos que son inflamables y tienen un fuerte olor. Otros beneficios son menos residuos de producción, menos "scorch" (reticulación prematura en el extrusor) y periodos de producción más largos (menor limpieza de los extrusores). La copolimerización es el procedimiento de producción preferente.

En una realización, no se ha añadido peróxido en la composición polimérica. Esta realización requiere que los grupos silano hidrolizables se introduzcan en el polietileno (A) reticulable por silano mediante copolimerización.

Preferentemente, el comonomero que contiene el o los grupos silano para copolimerizar los grupos silano o el compuesto que contiene el o los grupos silano para injertar los grupos silano para producir la poliolefina (a) es un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula



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

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

Y, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y

q es 0, 1 ó 2.

Entre los ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado están 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 alquilamino o arilamino; y R^2 , si está presente, es una f en la que R^1 es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxipropilo; Y es metoxi, o etoxi.

Una realización es la copolimerización del etileno con viniltriétoxosilano o viniltrimetoxosilano en un reactor de alta presión para producir el polietileno reticulable por silano (A).

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

Además, se aplican para el terpolímero las cantidades para el grupo silano y los monómeros que contienen grupos polares, tales como las que se han descrito anteriormente. Entonces, el polietileno (A) reticulable por silano es un terpolímero, la poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) es, de forma adecuada, un plastómero (E).

Estos terpolímeros pueden producirse por injerto o por copolimerización de monómeros de olefina y monómeros insaturados que contienen grupos silano y grupos polares.

En una realización de la presente invención, está presente un catalizador de condensación (F). El catalizador de condensación puede agregarse como una mezcla maestra o "masterbatch", o por migración, o como un líquido por inyección directa en una extrusora, tal como una extrusora de cable o se puede mezclar el catalizador de condensación con la composición polimérica y alimentar la mezcla a la extrusora, tal como como una extrusora de cable. El factor decisivo es la actividad del catalizador de condensación. La cantidad de catalizador suficiente para curar el polímero funcionalizado con silano dependerá, generalmente, del tipo específico seleccionado, pero estará preferentemente en el intervalo de, aproximadamente, 0,01 a 0,5 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de silano.

Por consiguiente, la presente invención se refiere, además, a una mezcla maestra para una composición de poliolefina reticulable que comprende un polímero matriz y un catalizador de condensación de silanol (B) en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

El polímero matriz puede ser una poliolefina, de manera más adecuada, un polietileno, que puede ser un homopolímero o 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 de acrilato, y mezclas de los mismos.

Tal como se ha indicado, en la mezcla maestra, los compuestos a añadir a la poliolefina que contiene grupos silano están contenidos en forma concentrada, es decir, en una cantidad mucho más elevada que en la composición final.

La mezcla maestra comprende el catalizador de condensación (F) en una cantidad del 0,3 al 15% en peso, de manera más adecuada, del 0,7 a 10% en peso.

Además, la mezcla maestra puede contener algunos o todos los aditivos, por ejemplo, los estabilizantes.

La cantidad de estabilizantes contenida en la mezcla maestra puede ser de hasta el 10% en peso.

La mezcla maestra se mezcla 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, de la manera más adecuada, el 5% en peso.

La mezcla puede realizarse mediante cualquier procedimiento de mezcla conocido, que incluye extruir el producto final con una extrusora o una amasadora de husillo.

El catalizador de condensación se puede añadir a la composición polimérica mediante migración. Esto se consigue permitiendo que el catalizador de condensación, por ejemplo, migre desde otra capa que está en contacto directo con la capa que se reticulará.

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para añadir un catalizador de condensación a una extrusora, que comprende alimentar la extrusora con un polietileno reticulable (A) con grupos silano hidrolizables y añadir un catalizador de condensación líquido por inyección directa a una extrusora, tal como una extrusora de cable, extruir dicha mezcla de polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables y catalizador de condensación líquido y conformar un artículo y reticular dicho artículo.

Otra realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para añadir un catalizador de condensación a una extrusora, que comprende mezclar el polietileno reticulable (A) con grupos silano hidrolizables y la poliolefina termoplástica (B) y el catalizador de condensación líquido en un mezclador previo antes de la extrusora, tal como una extrusora de cable, extruir dicha mezcla y conformar un artículo y reticular dicho artículo. El polietileno reticulable (A) con grupos silano hidrolizables y la poliolefina termoplástica (B) pueden ser gránulos separados o mezclarse previamente en una etapa independiente.

La composición polimérica, según la presente invención, puede contener adicionalmente diversos aditivos, tales como, antioxidantes, estabilizantes adicionales, por ejemplo, estabilizantes de proceso, retardantes de reticulación prematura, lubricantes, agentes colorantes, agentes desecantes y agentes espumantes.

En una realización, la suma del porcentaje en peso del polietileno reticulable (A) con grupos silano hidrolizables y la poliolefina termoplástica (B) es más del 80% en peso y, de manera más adecuada, más del 90% en peso, e incluso de manera más adecuada, más del 95% en la resina base.

La presente invención se refiere, además, a una capa de alambre o cable, en particular un cable de medio o alto voltaje, que comprende la composición polimérica en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente. De manera adecuada, el cable es un cable de alimentación.

La presente invención se refiere a un cable de medio o alto voltaje que comprende uno o más conductores en un núcleo de cable, una capa semiconductor interna, seguida de una capa aislante y una capa semiconductor externa y una capa de cubierta, en el que la capa semiconductor comprende la composición polimérica en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente. La resistividad volumétrica de una composición polimérica semiconductor de la presente invención puede ser de 5.000 Ω -cm o inferior, más preferentemente de 1.000 Ω -cm o inferior, o en algunas aplicaciones incluso de 100 Ω -cm o inferior, tal como se determina según la norma ASTM D 991 y/o la norma ISO 3915.

En una realización de la presente invención, la capa semiconductor es la capa semiconductor interna. Esto es beneficioso dado que, utilizando una composición polimérica, según la presente invención, menos silano necesita curado por humedad para conseguir un grado elevado de reticulación. Esto se traduce en un curado más rápido y más eficiente.

Además de las capas semiconductoras y aislantes, pueden estar presentes otras capas en cables de media o alta tensión, tales como una cinta metálica o blindaje de alambre y, finalmente, una capa de cubierta más externa.

Habitualmente, el cable se produce por coextrusión de las diferentes capas sobre el núcleo conductor. A continuación, se realiza la reticulación mediante curado por humedad, en la que los grupos silano se hidrolizan por la influencia del agua o el vapor en presencia del catalizador de condensación de silanol, lo que provoca la escisión del alcohol y la formación de grupos silanol, que posteriormente se reticulan en una reacción de condensación en la que se escinde agua.

La presente invención se refiere a un artículo reticulado, según cualquiera de las composiciones poliméricas anteriores, en el que el contenido de geles es, como mínimo, el 40% en peso y el alargamiento en caliente medido a 0,2 MPa da un alargamiento a rotura por debajo del 100% a 200°C, de manera adecuada, un alargamiento por debajo del 175% a 200°C. El artículo puede ser una capa en un cable descrito anteriormente, tal como una capa

semiconductora.

Habitualmente, el curado con humedad se realiza en una sala de vapor o baño de agua a temperaturas de 70 a 100 °C o temperatura ambiente.

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una capa de cable que comprende una resina base con menos del 59% en peso de un polietileno reticulable por silano y una poliolefina termoplástica sin grupos silano (B), en la que la resina base y una carga con un área superficial BET de nitrógeno superior a 3 m²/g (C) se mezclan en una extrusora de cable, se extruyen en una capa de cable y se reticulan posteriormente mediante una reacción de condensación, preferentemente utilizando un catalizador de condensación (F).

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

Procedimientos de medición

a) Índice de fluidez

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: la densidad se midió, según las normas ISO 1183D e ISO1872-2 para la preparación de la muestra.

c) Temperatura de fusión, temperatura de cristalización (T_{cr}) y grado de cristalinidad:

La temperatura de fusión T_m de los polímeros utilizados se midió, según la norma ASTM D3418. La T_m y la T_{cr} se midieron con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 3 ± 0,5 mg. Se obtuvieron ambas curvas de cristalización y fusión durante los barridos de enfriamiento y calentamiento a 10 °C/min entre -10 y 200 °C. Las temperaturas de fusión y cristalización se tomaron como los picos de las endotermas y las exotermas.

El grado de cristalinidad se calculó por comparación con el calor de fusión de un polímero perfectamente cristalino del mismo tipo de polímero, por ejemplo, para el polietileno, 290 J/g.

d) Contenido de comonomero:

El contenido (% en peso) de grupos silano funcionales (SiR²_qY_{3-q}) (tal como se ha definido en las fórmulas I y II) utilizando análisis de fluorescencia de rayos X: La muestra de gránulo se presionó en placa gruesa de 3 mm (150 °C durante 2 minutos, bajo presión de 5 bar y enfriada a temperatura ambiente). El contenido de átomos de Si se analizó mediante XRF, PW1480/10 (suministrado por Phillips). Los resultados de XRF muestran el contenido total (% en peso) de Si, y posteriormente se calculan y expresan en la presente memoria descriptiva como % en peso - Contenido de grupos silano funcionales (SiR²_qY_{3-q}).

El contenido (% en peso y % molar) de comonomero polar: el contenido de comonomero (% en peso) del comonomero polar se determinó de manera conocida basándose en la determinación de espectroscopía 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, 2^a ed. London Iliffe books; 1972. El instrumento FTIR fue un Perkin Elmer 2000, 1 barrido, resolución 4 cm⁻¹. El pico para el comonomero utilizado se comparó con el pico del polietileno, tal como es evidente para un experto en la materia (por ejemplo, el pico para acrilato de butilo a 3450 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2020 cm⁻¹). El % en peso se convirtió en % molar por cálculo basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

Un procedimiento alternativo para determinar el contenido de silano y comonomero polar es: utilizar un procedimiento de RMN que daría los mismos resultados que el procedimiento anterior de Rayos X y FTIR, es decir, los resultados serían comparables para los propósitos de la presente invención:

Contenido de comonomero: El contenido de comonomero se determinó utilizando ¹³C-RMN. Los espectros de RMN de ¹³C se registraron en un espectrómetro Bruker 400 MHz a 130 °C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d₆ (90/10 p/p).

e) Contenido de geles (% en peso): se mide, según la norma ASTM D2765-90 utilizando una muestra que comprende dicha composición polimérica de poliolefina reticulada con silano de la presente invención (Procedimiento A, extracción con decalina).

f) Alargamiento en caliente (%): Para determinar que la composición de polietileno reticulable se cura de manera adecuada, el alargamiento en caliente y la deformación permanente se determinan, según la norma IEC 60811-2-1,

mediendo la deformación térmica a 200 °C y con una carga de 0,1 MPa utilizando una muestra de capa de cable que comprende dicha composición de poliolefina reticulada por silano de la presente invención. En la realización preferente de la presente invención, se utiliza una carga de 0,2 MPa. Se preparan dos muestras de ensayo en forma de hueso a partir de una cinta que comprende una composición de poliolefina que se analizará cortando muestras de ensayo a partir de la cinta. Cada muestra de ensayo se fija verticalmente desde su extremo superior en el horno y la carga de 0,1 MPa o 0,2 MPa se une al extremo inferior de cada muestra de la capa de ensayo. Después de 15 minutos, a 200 °C en el horno, se mide la distancia entre las líneas marcadas previamente y se calcula el porcentaje de alargamiento en caliente establecido, % de alargamiento. Para el % de deformación permanente, se elimina la fuerza de tracción (peso) de las muestras de ensayo y posteriormente se recupera a 200 °C durante 5 minutos y, a continuación, se deja a temperatura ambiente hasta que alcanza temperatura ambiente. El % de deformación permanente se calcula a partir de la distancia entre las líneas marcadas.

g) El área superficial BET de nitrógeno se mide, según la norma ASTM D3037.

Resinas base:

EVS (1,75%), BA (17%): Terpolímero producido mediante una polimerización a alta presión con iniciación por radicales libres, en la que los monómeros de etileno se hicieron reaccionar con cantidades de comonómeros de viniltrimetoxisilano (VTMS) y acrilato de butilo (BA) para producir un contenido del 1,75% en peso de silano y un contenido del 17% en peso de BA en el terpolímero. El índice de fluidez (MFR2 @ 190 °C), según la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg), es 5 g/10 min

EVS (1,75%), BA (8%): Terpolímero de producido mediante una polimerización a alta presión con iniciación por radicales libres, en la que los monómeros de etileno se hicieron reaccionar con cantidades de comonómeros de viniltrimetoxisilano (VTMS) y acrilato de butilo (BA) para producir un contenido del 1,75% en peso de silano y un contenido del 8% en peso de BA en el terpolímero. El índice de fluidez (MFR2 @ 190 °C), según la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg), es 5 g/10 min

LDPE: Homopolímero de PE de baja densidad, disponible en el mercado de Borealis, con un índice de fluidez (MFR2 @ 190 °C) de 2 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg).

EVS (1,9% en peso): Copolímero de VTMS-etileno producido mediante una polimerización a alta presión con iniciación por radicales libres, en la que los monómeros de etileno se hicieron reaccionar con cantidades de viniltrimetoxisilano (VTMS) para producir un contenido del 1,9% en peso de silano en el copolímero. El índice de fluidez (MFR2 @ 190 °C), según la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg), es 1 g/10 min.

EBA (17% en peso): Copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA), que tiene un índice de fluidez (MFR2@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. La poliolefina saturada se preparó mediante un procedimiento de polimerización a alta presión.

Queo 0210: Copolímero de etileno y 1-octeno que tiene una densidad de 902 kg/m³ y un índice de fluidez, según la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg), que es 10 g/10 min. El polímero se produce con un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en solución. Está disponible en el mercado de Borealis.

Exact 9061: Copolímero de etileno y 1-buteno que tiene una densidad de 863 kg/m³ y un índice de fluidez, según la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg), que es 0,55 g/10 min. El polímero se produce con un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en solución. Está disponible en el mercado de ExxonMobil Chemical.

Exact 9361: Copolímero de etileno y 1-buteno que tiene una densidad de 864 kg/m³ y un índice de fluidez, según la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg), que es de 3,5 g/10 min. El polímero se produce con un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en solución. Está disponible en el mercado de ExxonMobil Chemical.

Mezclas maestras de catalizador

MB DOTL: Mezcla maestra de catalizador que comprende el 98% de EBA (17% en peso), el 0,6% de dilaurato de dioctilestaño, el 0,5% de 4,4'-tiobis(6-terc-butil-m-cresol), el 0,4% de tetraquis(3-(3),5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol y el 0,5% de hexadeciltrimetoxisilano.

MB DBSA: Mezcla maestra de catalizador que comprende el 88,1% de copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA) BAR717 con el 1,5% de ácido dodecibencenosulfónico, el 6,4% de producto de reacción butilado de p-cresol y dicitlopentadieno, el 3% de hexadeciltrimetoxisilano y el 1% de ésteres montánicos.

Negro de humo:

Tipo N550. Negro de horno comercial, Yodo: 38 a 48 mg/g, DPBA: 115 a 127 ml/100 g, contenido de cenizas: 0,1%

Antioxidante:

TMQ: grado disponible en el mercado de un antioxidante que es 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (CAS 26780-96-1)

Mezcla y extrusión de cinta

Las mezclas son compuestos de copolímero EVS, polímeros elastoméricos, negro de humo y antioxidantes. Se han extruido cintas de 1,8 mm de espesor que comprenden un 95% de la composición polimérica y un 5% de una mezcla maestra de catalizador utilizando los ajustes de temperatura 150 °C/160 °C/170 °C y una velocidad de husillo de 50 rpm. Las cintas se reticularon durante 24 horas en un baño de agua a 80 °C antes de que se midiera el alargamiento en caliente y el contenido de geles. Esto se debe ver como una reacción de condensación completa en la composición polimérica.

% en peso de resina base	Ref 1	Ref 2	Ref 3	Ref 4	Inv 1	Inv 2	Inv 3	Inv 4
EVS (1,75%), BA (17%)	66							
EVS (1,75%), BA (8%)				66				
LDPE	34			34				
EVS (1,9% en peso)		50	50		40	30	30	40
EBA (17% en peso)					60	70	10	9
Queo 0210							60	51
Exact 9061		50						
Exact 9361			50					
Componentes adicionales añadidos en % en peso								
Resina base	71	100	100	63,5	32,2	32,2	61,6	63
N550	28			35,5	37	37	37,5	36
TMQ	0,95			0,95	0,8	0,8	0,95	0,95
Extrusión de cinta								
Resina base + carga + aditivo	95	95	95	95	95	95	95	95
MB DOTL	5			5	5	5	5	5
MB DBSA		5	5					
Propiedades de cinta								
Alargamiento en caliente, 0,1 MPa, 200 °C [%]	22,9	-	-	-	28,3	42,9	42,8	-
Alargamiento en caliente, 0,2 MPa, 200 °C [%]	42,1	123	162	25,3	49	62,4	62,9	62,0
Contenido de geles [%]	65	40	40	68	56	52	51	54
Alargamiento a rotura [%]	281	-	-	183	126	154	190	234

La tabla 1 describe las formulaciones y los resultados técnicos para cuatro ejemplos de referencia y cuatro ejemplos de la presente invención. Los ejemplos de referencia 1 y 4 se basan en terpolímeros de etileno/vinil silano/acrilato de butilo. Estas formulaciones contienen la mayor cantidad de grupos silano y, de este modo, proporcionan el mejor rendimiento de reticulación de todas las formulaciones de ejemplo. Las referencias 2 y 3 son mezclas entre el polímero reticulable por silano (A) y un plastómero (E), sin carga (C) incluida en la formulación. El contenido de geles para estas dos mezclas es bajo y las muestras se alargan hasta la rotura durante el ensayo de alargamiento en caliente, como cabría esperar cuando se diluye un polímero EVS con una gran cantidad de polímero termoplástico.

Los ejemplos 1 y 2 de la presente invención son mezclas de resinas base de copolímero EVS, copolímero EBA y adicionalmente carga de negro de humo. De estos dos, el ejemplo 1 de la presente invención tiene el mayor contenido de EVS y también el mejor rendimiento de reticulación (contenido de geles y alargamiento en caliente). Sin embargo, ambos muestran un rendimiento de reticulación sorprendentemente bueno considerando el bajo contenido de EVS en las formulaciones. Tanto el ejemplo 1 como el 2 de la presente invención contienen menos EVS que las formulaciones de referencia 2 y 3, pero muestran un grado de reticulación mucho más elevado y un alargamiento en caliente bajo. Los ejemplos 3 y 4 de la presente invención, que son mezclas de copolímero de EVS, plastómero de poliolefina (E), una pequeña cantidad de EBA y carga de negro de humo, muestran también el mismo grado sorprendentemente elevado de reticulación en combinación con un alargamiento en caliente bajo.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica que comprende una resina base que comprende
 - 5 (A) del 20% en peso al 59% en peso de un polietileno reticulable por silano
 - (B) una poliolefina termoplástica sin grupos silano (B),
 - 10 en la que la composición polimérica comprende
 - (C) una carga con un área superficial BET de nitrógeno mayor de $3 \text{ m}^2/\text{g}$, cuando se mide según la norma ASTM D3037,
 - 15 en la que la poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) es un polietileno elastómero termoplástico y la cantidad total de grupos silano en la resina base es, como mínimo, del 0,1% en peso y menos del 0,8% en peso.
2. Composición polimérica, según la reivindicación 1, en la que el polietileno reticulable por silano (A) está en una cantidad del 20% en peso al 50% en peso.
- 20 3. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) está presente en una cantidad del 30% en peso al 80% en peso, de manera adecuada, del 40% al 75% en peso en la resina base.
- 25 4. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) es un copolímero de polietileno polar (D) o un plastómero (E) o una mezcla de los mismos.
5. Composición polimérica, según la reivindicación 4, en la que la poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) es una mezcla de un copolímero de polietileno polar (D) y un plastómero (E).
- 30 6. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad total de comonómeros polares, excluyendo los grupos silano, en la resina base es del 1% en peso al 20% en peso, de manera adecuada, del 5% en peso al 15% en peso.
- 35 7. Composición polimérica, según la reivindicación 5, en la que el copolímero polar (D), excluyendo los grupos silano, se selecciona entre EVA, EBA, EMA, EMMA y EEA.
8. Composición polimérica, según la reivindicación 1, en la que la carga (C) está presente en una cantidad del 1% al 40% en peso, de manera adecuada, del 25% al 40% en peso de la composición polimérica.
- 40 9. Composición polimérica, según la reivindicación 8, en la que la carga (C) es un negro de humo.
10. Composición polimérica que comprende una resina base, según la reivindicación 1, en la que la cantidad total de grupos silano en la resina base está por debajo del 0,6% en peso.
- 45 11. Composición polimérica, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que está presente un catalizador de condensación (F).
12. Composición polimérica, según la reivindicación 11, en la que el catalizador de condensación (F) se añade como
 - 50 - una mezcla maestra
 - o por migración
 - o como un líquido por inyección directa en una extrusora, tal como una extrusora de cable,
 - 55 - o mezclando el catalizador de condensación con la composición polimérica y alimentando la mezcla a la extrusora, tal como una extrusora de cable.
13. Capa de cable o alambre producida con la composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de manera adecuada, un cable de alimentación.
- 60 14. Capa de cable o alambre que comprende una capa semiconductor en un cable, que comprende una capa semiconductor interna, una capa aislante, una capa semiconductor externa y una capa de cubierta, en la que, como mínimo, una capa semiconductor está producida con una composición polimérica, según la reivindicación 1, de manera adecuada, la capa semiconductor interna.
- 65

15. Artículo reticulado, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de geles es, como mínimo, del 40% en peso, cuando se mide según la norma ASTM D2765-90 y el alargamiento en caliente, medido a 0,2 MPa, da un alargamiento a rotura por debajo del 175% a 200°C, cuando se determina según la norma IEC 60811-2-1.

- 5 16. Procedimiento para producir una capa de cable, en el que una resina base que comprende
- (A) del 20% en peso al 55% en peso de un polietileno reticuable por silano
- 10 (B) una poliolefina termoplástica sin grupos silano (B),
- en la que la poliolefina termoplástica sin grupos silano (B) es un polietileno elastómero termoplástico, y la cantidad total de grupos silano en la resina base es del 0,1% en peso al 0,8% en peso,
- 15 y
- (C) una carga con un área superficial BET de nitrógeno mayor de 3 m²/g, cuando se mide según la norma ASTM D3037,
- 20 se mezcla en una extrusora de cable, se extruye en una capa de cable y se reticula mediante una reacción de condensación.