(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 676 706**

(51) Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2014 PCT/EP2014/074826**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15075008**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2014 E 14799462 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3071633**

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

(30) Prioridad:

21.11.2013 EP 13193747

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 676 706 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

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

Se conoce la reticulación de polietileno por medio de aditivos, ya que mejora varias de las propiedades del polietileno, tales como la resistencia mecánica y la resistencia al calor químico. La reticulación puede realizarse por condensación de grupos silanol contenidos en el polietileno que se puede obtener mediante hidrólisis de grupos silano. Se puede introducir un compuesto de silano como un grupo reticulable en un polietileno, por ejemplo injertando el compuesto de silano en el polietileno, o mediante copolimerización de monómeros de olefina y monómeros que contienen grupos silano. Dichas técnicas se conocen, por ejemplo, de los documentos US 4.413.066, US 4.297.310, US 4.351.876, US 4.397.981, US 4.446.283 y US 4.456.704.

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

Un cable de energía de tensión media típico, generalmente utilizado para tensiones de 6 a 36 kV, y un cable de tensión alta típico utilizado para tensiones superiores a 36 kV, compuesto por uno o más conductores en un núcleo del cable que está rodeado por una o varias capas de materiales poliméricos que pueden incluir una capa semiconductora interna, seguida de una capa aislante y una capa semiconductora externa. Estas capas están normalmente reticuladas. A estas capas, se pueden añadir capas adicionales, tales como una cinta metálica o una pantalla de hilos, y, finalmente, una capa de recubrimiento más externa. Las capas del cable se basan en diferentes tipos de composiciones poliméricas. Como materiales aislantes, actualmente se utilizan predominantemente polietilenos reticulados como polietileno de baja densidad reticulado.

Para la reticulación de grupos silano hidrolizables que contienen polietileno, se debe utilizar un catalizador de condensación de silanol. Los catalizadores convencionales son, por ejemplo, compuestos de estaño, cinc, hierro, plomo o cobalto, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTL), que es un estaño orgánico. Otro compuesto de estaño orgánico es dilaurato de es dioctilestaño (DOTL), descrito en el documento EP2207845. Otro ejemplo de catalizador de condensación se describe en el documento JP2012197404. Da a conocer una actividad menor del catalizador de estaño inorgánico cuando se utiliza solo en materiales injertados y enseña la utilización de un cocatalizador. Se define que el estaño orgánico tiene, como mínimo, un enlace covalente a un átomo de carbono.

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

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un catalizador de condensación de silanol para una composición que comprende un polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables, que evite los inconvenientes del estaño orgánico, es decir, que tenga un impacto menos negativo sobre el entorno natural y con el que sea menos peligroso trabajar. Al mismo tiempo, sin embargo, la composición debería producir resultados de reticulación buenos o incluso mejores resultados, de modo que las propiedades de los productos finales que comprenden la composición reticulada son similares o incluso mejores que los productos en los que se utilizó DBTL como catalizador de condensación de silanol. En particular, es un objetivo proporcionar un cable de tensión baja, media o alta en el que, como mínimo, una capa, habitualmente una capa aislante, se ha reticulado en presencia de un catalizador de condensación de silanol, y cuyo cable muestra propiedades de reticulación incluso mejores.

Sorprendentemente, en la actualidad se ha descubierto que se pueden lograr los objetivos anteriores mediante la utilización de un catalizador de condensación de silanol que es un estaño inorgánico, que no tiene un enlace covalente con un átomo de carbono.

Por tanto, la presente invención da a conocer una composición de polietileno reticulable, que comprende

(A) un polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables y
(B) como mínimo, un catalizador de condensación de silanol,

en la que el polietileno reticulable comprende grupos de trimetoxisilano y/o trietoxisilano, el catalizador de condensación de silanol comprende un compuesto de estaño inorgánico en el que un átomo de estaño no tiene

enlace covalente con un átomo de carbono, en el que el polietileno reticulable se fabrica en un proceso radicalario a presión alta con trimetoxisilano de vinilo y/o trietoxisilano de vinilo como copolímero y en el que los grupos trimetoxisilano y/o trietoxisilano están unidos directamente en la cadena principal del polímero sin ningún espaciador.

Se ha descubierto que, en la composición según la presente invención, se obtiene un grado de reticulación que es similar, o incluso mejor, en comparación con un estaño orgánico, como DOTL. De forma simultánea, los productos que comprenden la composición tienen un impacto menos negativo en el entorno natural y se aplican menos restricciones para la producción y manipulación de la composición debido al catalizador de condensación de silanol menos peligroso.

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

$$[R^1O]Sn[OR^2] \qquad (I)$$

en la que R^1 y R^2 tienen, de forma independiente, como máximo 30 átomos de carbono.

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

$$[R^1COO]Sn[OOCR^2] \qquad (II)$$

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

En una realización del catalizador de condensación de silanol (B), en la fórmula (I) o (II), R^1 y R^2, de forma independiente, son grupos alquilo, que pueden ser lineales o ramificados. En una realización, R^1 y R^2 son iguales.

Además, en la fórmula (I) o (II), adecuadamente R^1 y R^2 tienen, independientemente, como mínimo 2 átomos de carbono, más adecuadamente R^1 y R^2 tienen, independientemente, como máximo 20 átomos de carbono.

Aún más adecuado, en la fórmula (I) o (II), R^1 y R^2 tienen, independientemente, como máximo, 18 átomos de carbono y todavía tienen, como mínimo, 8 átomos de carbono.

R^1 y R^2 pueden comprender enlaces dobles y/o triples y pueden incluir heteroátomos.

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

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

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

En una realización de la presente invención, solo se requiere un catalizador de condensación de silanol (B). Esto simplifica la composición y, en consecuencia, hace que la presente invención sea más sólida. La simplificación es

una categoría de inventos que esta subestimada o incluso ignorada. Esta debería ser una de las categorías de invenciones más apreciadas, ya que hará que la tecnología esté más disponible, sea más útil y fiable. Los problemas con la reticulación son uno de los problemas más habituales para los cables reticulados.

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

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

Los grupos silano hidrolizables se introducen en el polietileno mediante copolimerización de, por ejemplo, monómeros de etileno con uno o más comonómeros que contienen grupos silano.

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

$$R^1SiR^2_qY_3 \qquad (II)$$

en la que

R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado,
R^2 es un grupo hidrocarbilo saturado alifático,
Y, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable.

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

Según la presente invención, el etileno se copolimeriza con trietoxisilano de vinilo y/o trimetoxisilano de vinilo en un proceso radicalario a presión alta. Por consiguiente, no hay ningún espaciador presente entre la cadena principal de carbono del polímero y el grupo trietoxisilano y/o el grupo trimetoxisilano, es decir, el átomo de silano está directamente unido a la cadena principal del polímero. El catalizador de estaño inorgánico es un catalizador de condensación más fuerte para polímeros copolimerizados de etileno y grupos silano insaturados en comparación con si los grupos silano insaturados están injertados. Este es un efecto sorprendente, ya que la estereoquímica para un polímero copolimerizado es mucho más restringida debido a la falta de espaciadores, en otras palabras, el grupo silano está más impedido. Por lo tanto, colocar el catalizador de condensación en la posición correcta debería ser más difícil. Eso daría como resultado una actividad más baja del catalizador de condensación. Lo que significa que se condensarían menos grupos silano y el nivel de reticulación final sería menor. En todos los sistemas injertados, habrá, como mínimo, 2 átomos de carbono entre la cadena principal de carbono y los grupos silano (espaciadores).

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

Otros beneficios de la copolimerización son que no existen residuos de peróxido polar o silanos de vinilo sin reaccionar en el artículo final. Esto hará que el producto final sea más uniforme y mejorará la calidad. La estabilidad en almacenamiento del etileno copolimerizado con trietoxisilano de vinilo y/o trimetoxisilano de vinilo producido en un proceso radicalario a presión alta se mejora enormemente en comparación con las soluciones injertadas. Otro beneficio es la disminución de la manipulación de silanos de vinilo líquidos que son inflamables y tienen un fuerte olor. Otros beneficios son menos raspado, menos sobrecocción (reticulación prematura en el extrusor) y tiradas de producción más largas (menos limpieza de los extrusores). Un compuesto de silano insaturado preferente está representado por la fórmula

$$CH_2{=}CHSi(OA)_3 \qquad (III)$$

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

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

La copolimerización de la olefina, por ejemplo etileno, y el compuesto de silano insaturado se puede llevar a cabo en cualquier condición adecuada que dé como resultado la copolimerización de los dos monómeros.

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

En una realización de la presente invención, la composición comprende un polietileno con unidades monoméricas que contienen grupos polares.

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

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

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

Como ejemplos de comonómeros que tienen grupos polares se pueden mencionar los siguientes: (a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (b) (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de hidroxietilo, (c) ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido málico y ácido fumárico, (d) derivados del ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y (met)acrilamida, y (e) éteres de vinilo, tales como éter de metilvinilo y éter de fenilvinilo.

En una realización se utilizan comonómeros, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo y (met)acrilatos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de metilo. Los comonómeros especialmente adecuados son acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo. Se pueden utilizar dos o más de dichos compuestos olefínicamente insaturados en combinación. Se entiende que la expresión "ácido (met)acrílico" abarca tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico.

Adecuadamente, las unidades monoméricas que contienen grupos polares se seleccionan entre el grupo de acrilatos.

La cantidad de unidades monoméricas que contienen grupos polares en el polietileno es del 40% en peso o menos, en otra realización del 35% en peso o menos y, en todavía otra realización, entre el 1 y el 20% en peso.

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

Además, las cantidades para el grupo silano y los monómeros que contienen grupos polares, como se ha descrito anteriormente, se aplican al terpolímero.

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

La composición polimérica, según la presente invención, puede contener adicionalmente diversos aditivos, tales como termoplásticos miscibles, antioxidantes, estabilizantes adicionales, por ejemplo, retardadores de la arborescencia higroscópica, retardadores de la sobrecocción, lubricantes, cargas, negro de humo, agentes colorantes y agentes espumantes.

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

El catalizador de condensación de silanol (B) habitualmente se añade a la composición de polietileno reticulable mediante la combinación con un denominado lote maestro, en el que el catalizador, y opcionalmente otros aditivos, están contenidos en una matriz de polímero, por ejemplo poliolefina, en forma concentrada.

El lote maestro de catalizador de condensación de silanol, según la presente invención, comprende un polímero de matriz de poliolefina (C) en una cantidad del 50% en peso o más y un compuesto de estaño inorgánico (B) en el que un átomo de estaño no tiene enlace covalente con un átomo de carbono. En una realización, solo se añade al lote maestro un catalizador de condensación de silanol, según la presente invención. Esto simplifica el proceso de composición y minimiza la posibilidad de errores.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a la composición de polietileno reticulable descrita anteriormente en la que, como mínimo, un catalizador de condensación de silanol (B) se combina en un lote maestro que comprende un polímero de matriz (C) en una cantidad del 50% en peso o más.

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

Como se ha indicado, en el lote maestro, los compuestos que se van a añadir al polietileno que comprende el grupo silano están contenidos en forma concentrada, es decir, en una cantidad mucho más alta que en la composición final.

El lote maestro puede comprender el componente (B) en una cantidad del 0,3 al 15% en peso, más adecuadamente del 0,7 al 10% en peso.

Además, el lote principal también puede contener algunos o todos los aditivos, por ejemplo, los estabilizantes.

La cantidad de estabilizantes contenida en el lote maestro puede ser de hasta el 10% en peso.

El lote maestro se combina con el polímero que contiene grupos silano en una cantidad del 1 al 10% en peso, más adecuadamente del 2 al 8% en peso.

La combinación puede realizarse mediante cualquier proceso de combinación conocido, incluyendo la extrusión del producto final con un extrusor de tornillo o una amasadora.

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

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

Las capas aislantes para cables de energía de baja tensión generalmente tienen un espesor de, como mínimo, 0,4 mm, típicamente de 1 mm a 2,3 mm, y el grosor aumenta al aumentar la tensión para la que está diseñado el cable.

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

La reticulación se puede realizar en condiciones ambientales o, más adecuadamente, en condiciones de vapor, sauna o baño de agua a una temperatura de 70 a 100ºC.

En una realización de la presente invención, la composición de polietileno está completamente reticulada. La definición de reticulado se define como un conjunto caliente después de 24 horas en un baño de agua a 90ºC de un alargamiento inferior al 175% o un 100% adecuado y/o un contenido de gel de más del 70% o adecuadamente de más del 80%. Esta realización es aplicable en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

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

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplos

Procedimientos de ensayo

1. Procedimientos de medición

a) Índice de fluidez:
El índice de fluidez MFR2 se midió de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190ºC y una carga de 2,16 kg para homopolímeros y copolímeros de etileno.

b) Densidad:
La densidad se midió de acuerdo con las normas ISO 1183D e ISO1872-2 para la preparación de muestras.

c) Contenido de comonómeros:

Contenido (% molar) de restos de silano funcionales (Si(Y)3–q) utilizando análisis de fluorescencia de rayos X. La muestra de sedimento se prensó hasta obtener una placa de 3 mm de grosor (150ºC durante 2 minutos, bajo presión de 5 bar y enfriado hasta la 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, después, se calculan y expresan en el presente documento como el % molar-Contenido de restos de silano funcionales (Si(Y)3–q).

Contenido (% en peso y % molar) del comonómero polar: el contenido de comonómero (% en peso) del comonómero polar se determinó de manera conocida según la determinación mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN -13C como se describe en Haslam J, Willis HA, Squirrel DC. Identification and analysis of plastics, 2ª ed. London Iliffe books; 1972. El instrumento para FTIR fue un Perkin Elmer 2000, 1scann, con una resolución de 4 cm–1. El pico para el comonómero utilizado se comparó con el pico de polietileno 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 mediante un cálculo basado en los moles totales de los monómeros polimerizables.

Un procedimiento alternativo para determinar el contenido de silano y comonómero polar: es la utilización de un procedimiento de RMN que proporcione resultados iguales al procedimiento anterior de rayos X y FTIR, es decir, los resultados serían comparables para los fines de la presente invención: Contenido de comonómero (RMN): el contenido de comonómero se determinó utilizando RMN -13C. Los espectros de RMN -13C se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130ºC a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 p/p).

d) Alargamiento de fraguado en caliente (%): para determinar que la composición de polietileno reticulable se ha curado adecuadamente, se determinan el alargamiento del fraguado en caliente y el fraguado permanente de acuerdo con la norma IEC 60811-2-1, midiendo la deformación térmica a 200ºC y una carga de 0,2 MPa. Se preparan tres muestras de ensayo con carga a partir de una cinta que consiste en una composición de polietileno que se analizará cortando las muestras de ensayo de la cinta. Cada muestra de ensayo se fija verticalmente desde su extremo superior del mismo en el horno y la carga de 0,2 MPa se une al extremo inferior de cada muestra de la capa de ensayo. Después de 15 minutos a 200ºC en el horno, se mide la distancia entre las líneas marcadas previamente y se calcula el porcentaje de alargamiento del fraguado en caliente, % de alargamiento. Para el % de fraguado permanente, se retira la fuerza de tracción (peso) de las muestras de ensayo y luego se recupera a 200ºC durante 5 minutos y, a continuación, se deja enfriar a temperatura de la estancia a la temperatura ambiente. El% de fraguado permanente se calcula a partir de la distancia entre las líneas marcadas.

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

Preparación de la muestra:

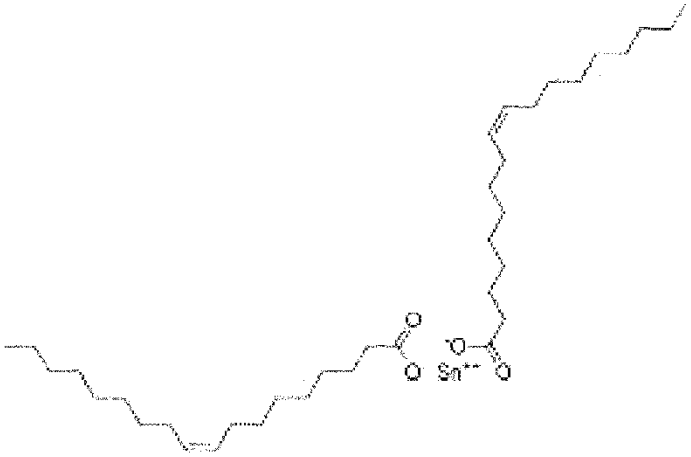
Los lotes maestros de catalizador se combinaron en un Brabender y se sedimentaron. Las composiciones se fabrican de acuerdo con la tabla siguiente.

Se extruyeron cintas de 1,8 mm de grosor que consistían en un 95% de EVS (1,3% en peso) y un 5% del lote maestro de catalizador para mediciones del fraguado en caliente. Las cintas se moldearon en forma de huesos de perro y se reticularon durante 24 horas en un baño de agua a 90ºC antes de determinar su fraguado en caliente.

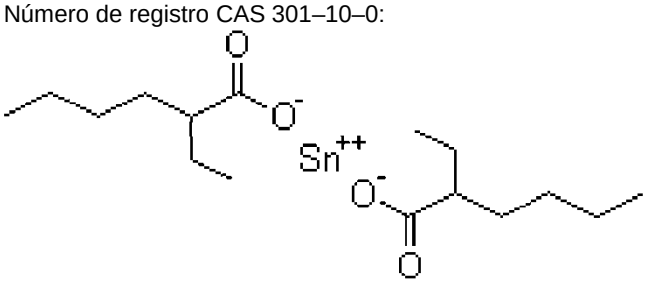
EVS (1,3% en peso): copolímero de etileno-VTMS producido mediante una polimerización a alta presión con iniciación de radicales libres, en el que los monómeros de etileno se hicieron reaccionar con cantidades de trimetoxisilano de vinilo (VTMS) para producir un contenido de silano en el copolímero del 1,3% en peso. El índice de fluidez (MFR2 a 190ºC) según la norma ISO 1133 (190ºC, 2,16 kg) que es 1 g/10 min

EBA (17% en peso): copolímero de etileno butilacrilato (EBA), que tiene un índice de fluidez (MFR2 a 190ºC) según la norma ISO 1133 (190ºC, 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 EBA. El polietileno saturado se preparó mediante un proceso de polimerización a alta presión.

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



Bis(2–etilhexanoato)estaño, Número de registro CAS 301–10–0:



Dilaurato de dioctilestaño (DOTL) Número de registro CAS 3638–18–8.

Tabla 1

Formulación del catalizador MB	**Ref. DOTL**	**Inv. 1, Oleato de estaño (II)**	**Inv.2, Bis(2–etilhexanoato)estaño**
Componente	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
EBA (17% en peso)	96,5	96	97
Catalizador	3,5	4	3
Extrusión de cinta (cinta de 1,8 mm de grosor)			
Perfil térmico	150/160/170°C	150/160/170ºC	150/160/170ºC
Velocidad del tornillo	50 rpm	50 rpm	50 rpm
Resina base	EVS (1,3% en peso)	EVS (1,3% en peso)	EVS (1,3% en peso)
Calidad de la cinta	Buena	Buena	Buena
Fraguado en caliente tras 24 h en un baño de agua a 90ºC			
Alargamiento de fraguado en caliente (%)	37	31	28
Deformación de fraguado en caliente permanente (%)	0	2	0
Contenido de gel (%)	73	81	81

La tabla 1 muestra las formulaciones del lote maestro, las condiciones de extrusión de la cinta y los resultados del experimento de fraguado en caliente para dos sales de estaño inorgánico (II) y la referencia DOTL. El alargamiento de fraguado en caliente de los catalizadores de condensación de estaño inorgánico es mejor que el catalizador de condensación de estaño orgánico.

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

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

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno reticulable que comprende

(A) un polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables y
(B) como mínimo un catalizador de condensación de silanol,

en la que el polietileno reticulable comprende grupos de trimetoxisilano y/o trietoxisilano, el catalizador de condensación de silanol comprende un compuesto de estaño inorgánico en el que un átomo de estaño no tiene enlace covalente con un átomo de carbono, en el que el polietileno reticulable se fabrica en un proceso radicalario a presión alta con trimetoxisilano de vinilo y/o trietoxisilano de vinilo como copolímero y en el que los grupos trimetoxisilano y/o trietoxisilano están unidos directamente en la cadena principal del polímero sin ningún espaciador.

2. Composición de polietileno reticulable, según la reivindicación 1, en la que el catalizador de condensación de silanol tiene una fórmula

$$[R^1O]Sn[OR^2] \qquad (I)$$

en la que R^1 y R^2 tienen, de forma independiente, como máximo 30 átomos de carbono.

3. Composición de polietileno reticulable, según la reivindicación 2, en la que el catalizador de condensación de silanol tiene una fórmula

$$[R^1COO]Sn[OOCR^2] \qquad (II)$$

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

4. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador de condensación se selecciona entre 2–etilhexanoato de estaño (II) (301-10-0), acetato de estaño (II) (638-39-1), tartrato de estaño (II) (815-85-0), octoato de estaño (II) (1912-83-0), oleato de estaño (II) (1912-84-1), estearato de estaño (II) (6994-59-8), estearato de estaño (II) (7637-13-0), etóxido de estaño (II) (14791-99-2), laurato de estaño (II) (14974-55-1), acetilacetonato de estaño (II) (16009-86-2), hexadecanoato de estaño (II) (35104-88-2), ácido glucónico de estaño (II) (35984-19-1), neodecanoato de estaño (II) (49556-16-3), hexafluoroacetilacetonato de estaño (II), (51319-99-4) y oxalato de estaño (II) (814-94-8).

5. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador de condensación de silanol (B) comprende solo un catalizador de condensación de silanol.

6. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en el polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables (A) los grupos silano están presentes en una cantidad del 0,1 al 3% en peso del componente (A).

7. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno reticulable con grupos silano hidrolizables (A) es un terpolímero que comprende también grupos polares.

8. Composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el, como mínimo, un catalizador de condensación de silanol está combinado en un lote maestro que comprende
(C) un polímero de matriz de poliolefina en una cantidad de 50% en peso o más.

9. Composición de polietileno reticulable, según la reivindicación 8, en la que el lote maestro solo comprende un catalizador de condensación de silanol.

10. Un cable que comprende una capa hecha de una composición de polietileno reticulable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Cable, según la reivindicación 10, que es un cable de tensión baja, media o alta.

12. Cable, según la reivindicación 10 u 11, en el que, como mínimo, la capa aislante está hecha de una composición de polietileno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.