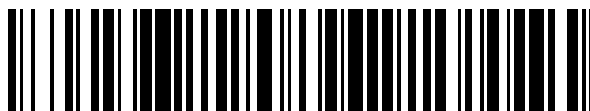


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 508**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2011 E 11178998 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 2562209**

54 Título: **Composición de polímero reticulable en silano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2020

73 Titular/es:
**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:
DAHLEN, KRISTIAN

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 787 508 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 polímero reticulable en silano

5 La presente invención se refiere a un cable que comprende una composición polimérica que comprende un LDPE que contiene grupos silano hidrolizables y un catalizador de condensación de silanol, a un proceso de preparación de un cable, que comprende dicha composición polimérica, el procedimiento que incluye la etapa de reticulación en silano del cable, y a un cable reticulado en silano, que comprende dicha composición polimérica que está reticulada en silano.

10 En aplicaciones de alambre y cable (W&C), un cable típico comprende un conductor rodeado por una o más capas de materiales poliméricos. Los cables se producen comúnmente extruyendo las capas sobre un conductor. Una o más de dichas capas a menudo se reticulan para mejorar, entre otros, la resistencia a la deformación a temperaturas elevadas, así como la resistencia mecánica y/o la resistencia química de la(s) capa(s) del cable.

15 Se puede efectuar la reticulación de los polímeros, por ejemplo, mediante reacción de radicales libres usando irradiación o usando un agente de reticulación que es un agente generador de radicales libres; o mediante grupos silano hidrolizables presentes en el polímero usando un catalizador de condensación en presencia de agua.

20 El cable de alimentación se define como un cable que transfiere energía que funciona a cualquier nivel de voltaje. El voltaje aplicado al cable de alimentación puede ser alterno (CA), directo (CC) o transitorio (impulso). Además, los cables de alimentación generalmente se indican de acuerdo con su nivel de voltaje operativo, por ejemplo, un cable de alimentación de bajo voltaje (LV), un voltaje medio (MV), un voltaje alto (HV) o un voltaje extra alto (EHV), cuyos términos son bien conocidos. El cable de alimentación se define como un cable de transferencia de energía que opera a cualquier nivel de voltaje, que generalmente opera a un voltaje superior a 100 V. El cable de alimentación de LV
25 generalmente opera a voltajes inferiores a 3 kV. Los cables de alimentación de MV y HV funcionan a niveles de voltaje más altos y en diferentes aplicaciones que los cables de LV. Un cable de alimentación MV típico, generalmente opera a voltajes de 3 a 36 kV, y un cable de alimentación HV típico a voltajes superiores a 36 kV. El cable de alimentación de EHV funciona a voltajes que son incluso más altos que los que se usan típicamente para aplicaciones de cables de alimentación de HV. El cable de alimentación de LV y, en alguna forma de realización, los cables de alimentación
30 de voltaje medio (MV) generalmente comprenden un conductor eléctrico que está revestido con una capa de aislamiento. Típicamente, los cables de alimentación de MV y HV comprenden un conductor rodeado al menos por una capa semiconductor interna, una capa de aislamiento y una capa semiconductor externa, en ese orden.

35 Los materiales curados de silano se usan hoy principalmente como capa aislante en cables de bajo voltaje y como capa aislante y semiconductor en cables de medio voltaje y, en cierta medida, también para cables de alto voltaje.

40 En caso de que la composición polimérica sea reticulable a través de grupos silano hidrolizables, entonces los grupos silano hidrolizables pueden introducirse en el polímero mediante copolimerización de un monómero, por ejemplo, una olefina, junto con un comonómero que contiene un grupo silano o injertando un compuesto que contiene grupos silano en un polímero. El injerto es una modificación química del polímero mediante la adición de compuestos que contienen grupos silano, generalmente en una reacción por radicales. Dichos comonómeros y compuestos que contienen grupos de silano son bien conocidos en el campo y se encuentran, por ejemplo, comercialmente disponibles. Los grupos de silano hidrolizables se reticulan entonces típicamente por hidrólisis y posterior condensación en presencia de un catalizador de condensación de silanol y H₂O de una manera conocida en la técnica. Las técnicas de reticulación de silano son conocidas y descritas, por ejemplo, en las publicaciones US 4,413,066, US 4,297,310, US 4,351,876, US
45 4,397,981, US 4,446,283 y US 4,456,704.

50 Para la reticulación de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables, se debe usar un catalizador de condensación de silanol. Los catalizadores convencionales son, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño, zinc, hierro, plomo o cobalto, tales como dilaurato de dibutil estaño (DBTDL). Sin embargo, se sabe que DBTDL tiene un impacto negativo en el ambiente natural cuando los productos reticulados, como los cables, se instalan en el suelo. Además, también es un material peligroso para trabajar.

55 La publicación CA50288 describe catalizadores de Ti para curar polímeros funcionalizados con epoxi. La publicación GB1377737 describe el injerto de una poliolefina por radiación UV con compuesto de silano. La poliolefina injertada se reticula posteriormente con un carboxilato de metal, éster de titanio o quelato de titanio. El catalizador utilizado en los ejemplos es laurato de dibutil estaño. No se menciona el uso en aplicaciones de alambre y cable (W&C). La publicación WO2007032885 describe catalizadores de estaño para aplicaciones de reticulación de W&C. La publicación JP7080991 describe laminados de metal-polietileno injertado con silano. La publicación JP10204222
60 describe composiciones de polímeros de hidrocarburo reticulables por hidrosililación. La publicación EP1650257 se refiere a polímeros acrílicos curables. Las publicaciones EP1057861 y EP1004628 describen la reticulación de polímeros de isobutileno con catalizadores a base de estaño.

65 La publicación US2010/160471 describe un procedimiento para reticular un polímero de etileno-vinil silano.

La publicación WO2011/160964 describe composiciones de polímeros reticulables que comprenden una poliolefina que contiene grupos silano hidrolizables y un compuesto catalizador de condensación de silanol.

5 La publicación US2006/0100385 se refiere a fibras resistentes al calor formadas por polímeros de polietileno injertado con silano que se curan con un catalizador de condensación de silano.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de condensación de silanol adicional para una composición polimérica que comprende una poliolefina que contiene grupos silano hidrolizables, lo que evita los inconvenientes de DBTDL; es decir, que es más ecológico y menos peligroso para trabajar.

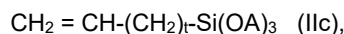
10 Descripción de la invención.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los objetos anteriores se pueden lograr con un nuevo tipo de catalizador de condensación de silanol que es muy ventajoso para la reticulación en silano de una capa de un cable.

15 Por consiguiente, la presente invención proporciona un cable que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende una composición de polímero que comprende:

20 (a) un LDPE que contiene grupos de silano hidrolizables que es un copolímero de etileno con un comonomero que tiene grupo(s) de silano y, opcionalmente, con otro(s) comonomero(s); o es un homopolímero o copolímero de etileno con grupos silano que se introducen injertando un compuesto que contiene grupo(s) de silano al polímero de poliolefina;

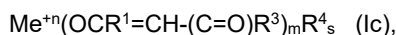
25 en donde el comonomero que contiene grupo(s) de silano para copolimerizar grupos de silano o el compuesto que contiene grupo(s) de silano para injertar grupos de silano para preparar polietileno (a) es un compuesto de fórmula (IIc),



30 en la cual $t = 0$ a 6 ; y

A es un grupo hidrocarbilo, grupo formilo o grupo acetilo; y

35 (b) un compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic):



en donde Me es Ti, Zr, Hf, Cu o Zn;

40 n es 2 o 4 ;

m es 2 ; s es 0 o 2 ; $m + s = n$;

45 cada R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado de (C1-C6);

cada R^3 es un grupo alquilo lineal o ramificado de (C1-C6); y

cada R^4 independientemente es $\text{OR}^{1''}$;

50 $\text{R}^{1''}$ es un grupo alquilo lineal o ramificado de (C1-C6).

El compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic) (b) es un catalizador más respetuoso con el medio ambiente en comparación, por ejemplo, con catalizadores a base de estaño. El compuesto de fórmula (Ic) también tiene inesperadamente buena eficacia de reticulación que se expresa, por ejemplo, como propiedades de fraguado en caliente o contenido de gel como se define a continuación en Procedimientos de determinación. El compuesto catalítico de condensación de silanol de fórmula (Ic) (b) se puede usar sorprendentemente como catalizador de reticulación en cantidades industrialmente adecuadas para producir capas de cable reticulado con propiedades mecánicas exigentes requeridas para un cable de alimentación. La composición de polímero reticulado también tiene buenas propiedades eléctricas necesarias en el campo de W&C.

60 La composición de polímero como se ha definido anteriormente o se definirá a continuación también se denomina en el presente documento brevemente como "composición de polímero". En cuanto a los componentes de la composición polimérica, el LDPE que contiene grupos silano hidrolizables (a) también se denomina en el presente documento brevemente como "poliolefina (a)" y el compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic) (b) también se denomina en el presente documento brevemente "catalizador (b)", "compuesto de fórmula (Ic)" o "compuesto (Ic)".

Además, el catalizador (b) puede estar presente en la composición polimérica antes o después de la formación de la capa de cable.

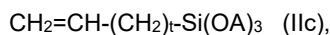
El término "cable" significa cables y alambres.

5 El cable preferido comprende un conductor rodeado por al menos una capa que se selecciona de una capa de aislamiento, una capa semiconductor o una capa de revestimiento.

Más preferiblemente, dicha al menos una capa es una capa de aislamiento.

10 Un cable aún más preferido es un cable de alimentación que comprende un conductor rodeado al menos por una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en donde al menos una capa, preferiblemente al menos la capa aislante o al menos una de las capas semiconductoras interna y externa, preferiblemente al menos la capa de aislamiento, comprende, preferiblemente consiste en, la composición de polímero que comprende

15 (a) un LDPE que contiene grupos de silano hidrolizables que es un copolímero de etileno con un comonómero que tiene grupo(s) de silano y, opcionalmente, con otro(s) comonómero(s); o es un homopolímero o copolímero de etileno con grupos silano que se introducen injertando un compuesto que contiene grupo(s) de silano al polímero de poliolefina; en donde el comonómero que contiene grupo(s) de silano para copolimerizar el compuesto que contiene grupo(s) de silano para injertar grupos de silano para preparar el polietileno (a) es un compuesto de fórmula (IIc),



25 en donde t = 0 a 6; y

A es un grupo hidrocarbilo, grupo formilo o grupo acetilo y

30 (b) un compuesto catalizador de condensación de silanol, en el que el catalizador de condensación de silanol (b) es el compuesto de fórmula (Ic) como se ha definido anteriormente y se definirá a continuación o en las reivindicaciones.

Naturalmente, la composición de polímero puede comprender dos o más catalizadores (b).

35 El cable es reticulable y posteriormente se reticula antes del uso final. "Reticulable" significa que la composición de polímero puede reticularse en silano usando el catalizador (b) antes de que el cable se use en la aplicación final del mismo.

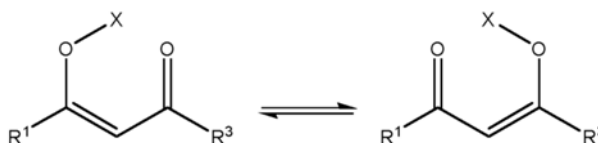
40 También se proporciona un cable que comprende dicha composición polimérica, así como el procedimiento de preparación de la misma. Preferiblemente, la al menos una capa del cable que comprende la composición polimérica está reticulada en silano.

45 Las siguientes formas preferibles de realización, propiedades y subgrupos de la poliolefina (a) y el compuesto de fórmula (Ic), de la composición polimérica y del cable, se pueden generalizar independientemente para que puedan usarse en cualquier orden o combinación para definir adicionalmente las formas preferibles de realización del cable de la invención. Además, a menos que se indique lo contrario, es evidente que las descripciones de poliolefina (a) dadas se aplican a la poliolefina antes de la reticulación opcional.

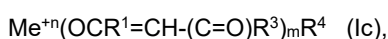
Compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic) (b) (= compuesto de fórmula (Ic))

50 El catalizador (b) es un compuesto orgánico como se ha definido anteriormente, se definirá a continuación o en las reivindicaciones que cataliza la reticulación de grupos silano mediante hidrólisis y subsiguiente reacción de condensación en presencia de dicho catalizador (b).

55 Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que el grupo $-\text{OCR}^1=\text{CH}-(\text{C}=\text{O})\text{R}^3$ de los compuestos (Ic) es un sistema de doble enlace conjugado, por lo que el enlace covalente puede deslocalizarse, es decir



60 El catalizador de condensación de silanol (b) de la invención es un compuesto de fórmula



en la cual

Me se selecciona de Ti, Zr, Hf, Cu o Zn, más preferiblemente de Ti, Cu o Zn;

5 n es 2 o 4;

m es 2; s es 0 o 2; m+s = n;

10 cada R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado de (C1-C6);

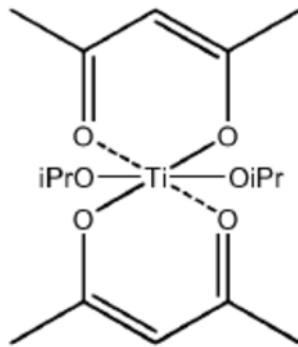
cada R³ es un grupo alquilo lineal o ramificado de (C1-C6); y

cada R⁴ es independientemente OR^{1"}; y R^{1"} es un grupo alquilo lineal o ramificado de (C1-C6).

15 Dos sustituyentes R⁴ del compuesto (Ic) como se definieron anteriormente o como se definen en las reivindicaciones pueden ser idénticos o diferentes. En el caso de dos grupos R⁴, de la manera más preferible, estos son idénticos.

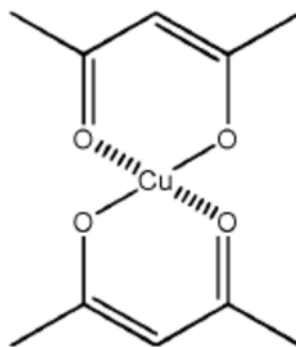
20 Los sustituyentes R¹ y R³ en un residuo (OCR¹=CH²-(C=O)R³) del compuesto (Ic) como se ha definido anteriormente o se definirá en las reivindicaciones pueden ser idénticos o diferentes. Se prefiere que los sustituyentes R¹ y R³ sean idénticos.

Como ejemplo de compuestos (Ic), se pueden mencionar los siguientes compuestos (Icc):



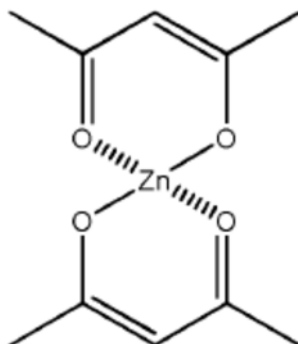
25

que es diisopropóxido bis (2,4-pentanodionato) de titanio, CAS-nr: 17927-72-9, suministrado por DuPont,



30

que es acetilacetionato (II) de cobre, CAS-nr: 13395-16-9, suministrado por Sigma-Aldrich, y



que es acetilacetonato de zinc, CAS-nr: 108503-47-5, suministrado por Sigma-Aldrich.

5 Los compuestos más preferibles (Ic) son compuestos (Icc), en los que el metal es Ti o Cu.

Los compuestos adecuados (Ic) como el compuesto catalizador de silanol (b) que incluye los subgrupos preferibles de los mismos son bien conocidos de por sí y pueden estar disponibles comercialmente, por ejemplo, o pueden prepararse de acuerdo o de manera análoga a los procedimientos de preparación conocidos descritos en la literatura química.

10 LDPE con grupos de silano hidrolizables (a) (= poliolefina (a))

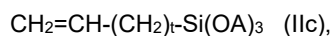
En este documento, allí donde se hace referencia a un "polímero", una poliolefina como el polietileno, por ejemplo, significa tanto un homo-, como un copolímero; por ejemplo, un homopolímero y un copolímero de una olefina, tal como un homopolímero y un copolímero de etileno.

Los grupos silano hidrolizables pueden introducirse en la poliolefina de la poliolefina (a) por copolimerización de monómero de etileno con al menos comonómero(s) que contienen grupo(s) de silano o injertando compuesto(s) que contiene grupo(s) de silano a la poliolefina. El injerto se efectúa preferiblemente por reacción de radicales, por ejemplo, en presencia de un agente formador de radicales (como un peróxido). Ambos procedimientos son bien conocidos en la técnica.

El LDPE que contiene grupos de silano hidrolizables (a) es un copolímero de etileno con un comonómero que contiene uno o varios grupos de silano y, opcionalmente, con otro(s) comonómero(s); o es un homopolímero o copolímero de etileno con grupos silano que se introducen injertando un compuesto que contiene grupo(s) de silano al polímero de poliolefina.

Como se conoce bien, "comonómero" se refiere a unidades de comonómero copolimerizables.

30 El comonómero que contiene grupo(s) de silano para copolimerizar el compuesto que contiene grupo(s) de silano para el injerto de grupos de silano para preparar poliolefina (a) es un compuesto/comonómero de fórmula (IIc):



35 en la cual $t = 0$ a 6, preferiblemente 0 a 5, preferiblemente 0 a 4, más preferiblemente 0 a 3, preferiblemente 0 a 2, más preferiblemente 0 o 1, del modo más preferible 0; y

40 A es un grupo hidrocarbilo, grupo formilo o grupo acetilo, preferiblemente un grupo hidrocarbilo que tiene 1-8 átomos de carbono, preferiblemente 1-4 átomos de carbono.

Como es evidente para una persona experta, la elección del compuesto/comonómero de silano insaturado adecuado depende, entre otras cosas, del efecto de reticulación deseado; por ejemplo, la velocidad de reticulación deseada, que se puede ajustar, por ejemplo, con la accesibilidad deseada de los grupos silano al catalizador de reticulación. La accesibilidad a su vez se puede ajustar, como bien se sabe, por ejemplo, por la longitud de la cadena lateral de silano que sobresale del esqueleto del polímero.

Los compuestos más preferidos son vinil trimetoxisilano, vinil bismetoxietoxisilano o vinil trietoxisilano.

50 Los comonómeros que contienen grupo(s) de silano adecuados para copolimerizar grupos de silano o el compuesto que contiene (los) grupo (s) de silano para el injerto de grupos de silano para preparar poliolefina (a) son bien conocidos de por sí y pueden estar disponibles comercialmente, por ejemplo, o pueden prepararse de acuerdo o de manera análoga a los procedimientos de preparación conocidos descritos en la literatura química.

En caso de que una poliolefina (a) sea un copolímero de etileno con al menos un comonómero distinto de un comonómero que contiene grupo o grupos de silano (denominado en la presente también brevemente como "otro comonómero") y en la que el o los grupos de silano se incorporen por injerto o copolimerizando con un compuesto/comonómero que contiene un grupo o unos grupos de silano, luego se selecciona dicho otro comonómero adecuado entre comonómero (s) no polar(es) o comonómero(s) polar(es), o cualquier mezcla de los mismos. A continuación, se describen otros comonómeros no polares y comonómeros polares preferibles en relación con el polietileno preparado en un procedimiento de alta presión.

La poliolefina (a) es un polietileno de baja densidad (LDPE), que contiene grupos silano hidrolizables. Debe observarse que un polietileno preparado en un procedimiento de alta presión (HP) se denomina aquí generalmente LDPE y dicho término tiene un significado bien conocido en el campo de los polímeros. Aunque el término LDPE es una abreviatura de polietileno de baja densidad, se entiende que este término no limita el intervalo de densidad, sino que cubre los polietilenos HP similares a LDPE con densidades bajas, medias y altas. El término LDPE describe y distingue solo la naturaleza del polietileno HP con características típicas, como una arquitectura de ramificación diferente, en comparación con el PE preparado en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas.

La poliolefina (a) es un polietileno que se prepara en un procedimiento de polimerización a alta presión (HP) y tiene grupos silano hidrolizables. El polímero LDPE que contiene grupos silano hidrolizables, como la poliolefina (a), es un homopolímero de etileno de baja densidad (denominado en el presente documento homopolímero LDPE) o un copolímero de etileno de baja densidad con al menos otro comonómero (denominado en el presente documento copolímero LDPE), en el que el compuesto que contiene grupo (s) de silano hidrolizables se incorpora a dicho polímero de LDPE mediante injerto o un copolímero de etileno de baja densidad con al menos un comonómero que contiene el (los) grupo (s) de silano, que es tal como se definió anteriormente, y opcionalmente con uno o más de otros comonómeros (denominados aquí copolímero de LDPE). El uno o más comonómeros del copolímero de LDPE se seleccionan preferiblemente de comonómero(s) polar(es), comonómero(s) no polar(es) o de una mezcla de comonómero(s) polar(es) y comonómero(s) no polar(es), según se ha definido antes y se definirá más adelante. Además, dicho homopolímero de LDPE o copolímero de LDPE, en calidad de dicha poliolefina (a), puede estar opcionalmente insaturado.

Como un comonómero polar, si está presente, para el copolímero de LDPE que contiene grupos silano hidrolizables como la poliolefina preferida (a), un comonómero polar se selecciona preferiblemente de un comonómero que contiene grupo(s) hidroxilo, grupo(s) alcoxi, grupo(s) carbonilo), grupo(s) de carboxilo, grupo(s) de éter o grupo(s) de éster, o una mezcla de los mismos. Además, el (los) comonómero(s) que contienen grupo(s) carboxilo y/o éster son más preferibles que dicho comonómero polar. Aún más preferiblemente, el o los comonómeros polares, si están presentes, de un copolímero LDPE que contiene grupos silano hidrolizables se seleccionan de los grupos de acrilato(s), metacrilato(s) o acetato(s), o cualquier mezcla de los mismos. Si están presentes en dicho copolímero de LDPE que contiene grupos silano hidrolizables, el o los comonómeros polares se seleccionan preferiblemente del grupo de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo o acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos, más preferiblemente de acrilatos de alquilo de C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo de C₁ a C₆ o acetato de vinilo. Aún más preferiblemente, si está(n) presente(s) comonómero(s) polar(es), entonces el copolímero de LDPE que contiene los grupos silano hidrolizables es un copolímero de etileno con acrilato de alquilo de C₁ a C₄, tal como acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo, o cualquier mezcla de los mismos, que contenga grupos silano hidrolizables.

Como el o los comonómeros no polares, si están presentes, para el copolímero de LDPE que contiene grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a) preferida, se puede(n) usar comonómero(s) distinto(s) de los comonómeros polares definidos anteriormente. Preferiblemente, los comonómeros no polares son distintos de los comonómeros que contienen grupo(s) hidroxilo, grupo(s) alcoxi, grupo(s) carbonilo, grupo(s) carboxilo, grupo(s) de éter o grupo(s) de éster. Un grupo de comonómeros no polares preferibles comprende, preferiblemente consiste en comonómeros monoinsaturados (= un enlace doble), preferiblemente olefinas, preferiblemente alfa-olefinas, más preferiblemente alfa-olefinas de C₃ a C₁₀, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, estireno, 1-octeno, 1-noneno; comonómero(s) poliinsaturado(s) (= más de un doble enlace, como el dieno); o cualquier mezcla de los mismos.

Si el polímero LDPE que contiene grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a) es un copolímero de etileno con otro(s) comonómero(s), entonces la cantidad del (de los) otro(s) comonómero(s) presente(s) en dicho polímero LDPE es preferiblemente de 0.001 a 50 % en peso, más preferiblemente de 0.05 a 40% en peso, aún más preferiblemente menos de 35% en peso, aún más preferiblemente menos de 30% en peso, más preferiblemente menos de 25% en peso.

Como ya se mencionó, los grupos de silano se pueden incorporar al polímero de LDPE, como la poliolefina (a) mediante injerto o copolimerizando etileno con un comonómero que contiene grupo o grupos de silano y opcionalmente con otro(s) comonómero(s). La poliolefina (a) es un polietileno HP que contiene grupos silano hidrolizables, y del modo más preferible es un copolímero LDPE de etileno con un comonómero que contiene un grupo silano tal como se ha definido antes y se definirá más adelante y opcionalmente con otro(s) comonómero(s).

Típicamente, y preferiblemente en aplicaciones de alambre y cable (W&C), la densidad del polímero LDPE que contiene grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a), es superior a 860 kg/m³. Preferiblemente, la densidad de

dicho polímero de LDPE no es superior a 960 kg/m^3 , y preferiblemente es de 900 a 945 kg/m^3 . El MFR₂ (2.16 kg, 190°C) del polímero LDPE que contiene grupos silano hidrolizables como la poliolefina (a), es preferiblemente de 0.01 a 50 g/10 min, más preferiblemente de 0.01 a 40.0 g/10, más preferiblemente es de 0.1 a 20 g/10 min, y del modo más preferible es de 0.2 a 10 g/10 min.

5 Por consiguiente, el polímero LDPE para la poliolefina (a) se prepara preferiblemente a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales libres (denominada polimerización por radicales de alta presión (HP)). El reactor HP puede ser, por ejemplo, un reactor tubular o autoclave bien conocido o una mezcla de los mismos, preferiblemente un reactor tubular. La polimerización a alta presión (HP) y el ajuste de las condiciones del procedimiento para adaptar
10 aún más las otras propiedades de la poliolefina dependiendo de la aplicación final deseada son bien conocidos y descritos en la literatura, y pueden ser utilizados fácilmente por una persona experta. Las temperaturas de polimerización adecuadas varían hasta 400°C, preferiblemente de 80 a 350°C y presión de 70 MPa, preferiblemente de 100 a 400 MPa, más preferiblemente de 100 a 350 MPa. La presión puede medirse al menos después de la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura se puede medir en varios puntos durante todos los
15 pasos.

Se pueden encontrar más detalles sobre la preparación de (copolímeros) de etileno mediante polimerización por radicales a alta presión, ente otros, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros), vol. 6 (1986), páginas. 383-410 y Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Enciclopedia de Materiales: Ciencia y Tecnología), 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure" ("Polietileno: alta presión), R.Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mähling, páginas. 7181-7184.

El LDPE que contiene grupos silano hidrolizables (a) se selecciona del modo más preferible de un copolímero de etileno preparado en un procedimiento de polimerización a alta presión, tal como se ha definido antes y se definirá
25 más adelante, copolimerizando etileno con un comonomero que contiene al menos un grupo o grupos de silano, tal como se ha definido antes y se definirá más adelante y, opcionalmente, con uno o más comonomero(s). Más preferiblemente, el LDPE que contiene grupos silano hidrolizables (a) se ha obtenido por copolimerización de etileno en un procedimiento de alta presión con al menos un comonomero que contiene un grupo silano como se definió anteriormente, y, opcionalmente, con otro u otros más comonomeros.

30 La composición de polímero

La composición polimérica comprende preferiblemente el compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic) en una cantidad de 0.0001% en peso o más, preferiblemente hasta 6.0% en peso, preferiblemente 0.01 a 2.0% en peso, más preferiblemente 0.02 a 0.5% en peso, basado en la cantidad combinada de la poliolefina (a) y el compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic).

La composición polimérica comprende preferiblemente la poliolefina (a) en una cantidad de 99.9999 % en peso o menos, preferiblemente al menos 94.0 % en peso o más, preferiblemente de 99.99 a 98.0 % en peso, más preferiblemente de 99.98 a 99.5 % en peso, basado sobre el peso combinado de la poliolefina (a) y el compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic).

Preferiblemente, la composición de polímero comprende grupo(s) de silano hidrolizable en una cantidad de 0.001 a 12 % en moles, preferiblemente de 0.01 a 4 % en moles, del modo más preferible de 0.05 a 1.6 % en moles, basado
45 en la cantidad total (peso) de la composición polimérica. Más preferiblemente, la cantidad de % en moles (calculada a partir del % en peso como se determina a continuación en "Procedimientos de determinación") del grupo o grupos de silano hidrolizables se basa en la cantidad total del componente de poliolefina (a). "Grupo silano" significa en este documento el residuo silano hidrolizable. El residuo silano preferible es el residuo (AO)₃Si hidrolizable como se definió anteriormente en la fórmula (IIc) que es reticulable por hidrolización y posterior reacción de condensación en presencia de un catalizador de condensación de silanol y agua, como se conoce en la técnica, para formar enlaces Si-O-Si entre otros grupos silano hidrolizables presentes en dicho componente de poliolefina (a).

La composición polimérica puede contener otros componentes, tales como otro u otros componentes poliméricos adicionales, como termoplástico(s) miscible(s), aditivo(s), como antioxidante(s), estabilizador(es) adicional(es), por ejemplo, retardantes de deterioro de aislamiento del tipo arborescencia en agua, retardadores de quemaduras; lubricante(s), agente(s) espumante(s), relleno(s), tales como negro de humo; o colorante(s).

La cantidad total de componente(s) polimérico(s) adicional(es), si está(n) presente(s), es típicamente de hasta 60 % en peso, preferiblemente hasta 50 % en peso, preferiblemente hasta 40 % en peso, más preferiblemente desde 0.5 hasta 30 % en peso, preferiblemente desde 0.5 hasta 25 % en peso, más preferiblemente de 1.0 a 20 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polímero.

La cantidad total de aditivo(s), si está(n) presente(s), es generalmente del 0.01 al 10 % en peso, preferiblemente del 0.05 al 7 % en peso, más preferiblemente del 0.2 al 5 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polímero.

La composición polimérica puede comprender y preferiblemente comprende antioxidante(s). Preferiblemente, el antioxidante está presente en la composición en una cantidad de 0.01 a 3 % en peso, más preferiblemente de 0.05 a 2 % en peso, y del modo más preferible de 0.08 a 1.5 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polímero.

5 La composición de polímero puede comprender un(unos) relleno(s), por ejemplo, un relleno conductor, tal como un negro de humo conductor, si se usa como composiciones semiconductoras; o unos rellenos ignífugos, como hidróxido de magnesio o aluminio, si se usa como composición ignífuga; o unos rellenos protectores contra rayos UV, tales como negro de carbón UV o estabilizador de rayos UV, si se usa como composición estabilizada contra rayos UV; o
10 cualquier combinación o cualesquiera combinaciones de los mismos. La cantidad del relleno en general depende de la naturaleza del relleno y la aplicación final deseada, como es evidente para una persona experta. Por ejemplo, cuando la composición de polímero comprende relleno conductor, entonces la cantidad del mismo es de hasta 65 % en peso, preferiblemente de 5 a 50 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polímero.

15 La composición de polímero puede comprender un colorante que luego se agrega típicamente a la composición en forma de un lote maestro de color. Dichos lotes maestros de color pueden estar disponibles comercialmente o pueden prepararse de manera convencional combinando el colorante con un medio portador. La cantidad de lote maestro de colorante, si está presente, es preferiblemente de hasta 5 % en peso, más preferiblemente de 0.1 a 3 % en peso, basado en la cantidad total de la composición de polímero.

20 El catalizador (b) se puede agregar puro (es decir, como lo proporciona el proveedor) a la poliolefina (a) o en un lote maestro (MB). En el caso del MB, el medio portador puede ser líquido o sólido, por ejemplo, un polímero portador.

25 La cantidad de poliolefina (a) en la composición polimérica es típicamente de al menos 35 % en peso, preferiblemente de al menos 40 % en peso, preferiblemente de al menos 50 % en peso, preferiblemente de al menos 75 % en peso, más preferiblemente de 80 a 100 % en peso y más preferiblemente de 85 a 100 % en peso, basado en la cantidad total del o de los componentes poliméricos presentes en la composición polimérica. La composición polimérica preferida consiste en poliolefina (a) como los únicos componentes poliméricos. La expresión significa que la composición polimérica no contiene más componentes poliméricos, sino la poliolefina (a) como único componente
30 polimérico. Sin embargo, debe entenderse en el presente documento que la composición de polímero puede comprender componentes adicionales distintos del componente de poliolefina (a), tales como aditivos que pueden añadirse opcionalmente en una mezcla con un polímero vehículo en el denominado lote maestro. También el catalizador (b) se puede agregar en forma de un lote maestro, en el que el medio portador es un polímero. En tales casos, el polímero portador del lote maestro no se calcula a la cantidad de componentes de polímero, sino a la cantidad
35 total de la composición de polímero.

La composición polimérica se puede preparar antes o después de fabricar un cable.

40 En una primera forma de realización para preparar la composición polimérica, la poliolefina (a) y el catalizador (b) se combinan juntos antes de la formación de al menos una capa de un cable. El catalizador (b) se puede agregar como tal, es decir, como un catalizador puro (b) o en forma de MB, a la poliolefina (a). Los componentes se combinan preferiblemente juntos formando la composición de una manera convencional, por ejemplo, extruyendo los componentes con una extrusora de tornillo o amasadora. La mezcla fundida obtenida se granula preferiblemente y los
45 gránulos de la composición polimérica, que pueden ser de cualquier tamaño y forma, se usan en el artículo, preferiblemente en el procedimiento de fabricación del cable. Alternativamente, en esta primera forma de realización para preparar la composición polimérica, la preparación de la composición polimérica o una adición de parte del otro componente o de los otros componentes de la misma, tal como el (los) catalizador (b) o aditivo(s), o cualquier mezcla de los mismos, puede llevarse a cabo durante el procedimiento de preparación del cable, por ejemplo, en una línea de fabricación de cable, por ejemplo, en un mezclador que precede al extrusor de cable o en el extrusor de cable, o
50 en ambos. La mezcla obtenida se usa para formar al menos una capa de cable.

En una segunda forma de realización, el catalizador (b) se combina junto con la poliolefina (a) después de la formación de un cable, a partir de la poliolefina (a). Por ejemplo, el catalizador (b) puede migrar a una(s) capa(s) de cable de poliolefina (a) desde otra capa adyacente a dicha capa y, por lo tanto, la composición de polímero se forma después
55 de la preparación de la capa y, por ejemplo, antes o durante la reticulación de la capa o capas.

La primera o segunda forma de realización para preparar la composición polimérica se puede elegir dependiendo de la aplicación de cable deseada de la composición polimérica.

60 Uso final de la composición polimérica

La invención también proporciona un cable que comprende una composición de polímero que comprende una poliolefina (a) y un catalizador (b) tal como se ha definido antes y se definirá más adelante en las reivindicaciones.

65 El cable preferido es un cable de alimentación, más preferiblemente un cable de LV, MV o HV, que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende, preferiblemente que consiste en, una composición

polimérica que comprende un LDPE que contiene grupos de silano hidrolizables (a) y un compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic) (b), tal como se ha definido antes y se definirá más adelante.

El cable de alimentación preferido se selecciona de

- un cable (A) que comprende un conductor rodeado por al menos una capa aislante que comprende, preferiblemente que consiste en, una composición polimérica que comprende una poliolefina (a) y un (b) compuesto catalizador de fórmula (Ic), tal como se ha definido antes y se definirá más adelante en las reivindicaciones; o

- un cable (B) que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en donde al menos una capa, preferiblemente al menos la capa de aislamiento, comprende, preferiblemente consiste en, la composición polimérica que comprende una poliolefina (a) y (b) un compuesto catalizador de fórmula (Ic), tal como se ha definido antes y se definirá más adelante en las reivindicaciones.

El cable (A) es preferiblemente un cable de LV o MV. El cable (B) es preferiblemente un cable de MV o un cable de HV.

En la forma de realización del cable (B), la primera y la segunda composiciones semiconductoras pueden ser diferentes o idénticas y comprender uno o más polímeros que son preferiblemente una poliolefina o una mezcla de poliolefinas y relleno conductor, preferiblemente negro de humo. En el caso del cable (B), preferiblemente, la capa aislante y, opcional y preferiblemente, una o ambas, preferiblemente ambas, de la capa semiconductor interna y la capa semiconductor externa comprenden una composición polimérica de la invención. En este caso, la poliolefina (a) y/o (b) el compuesto catalizador de fórmula (Ic) de las composiciones poliméricas de las capas pueden ser iguales o diferentes.

El término "conductor" significa aquí antes y a continuación que el conductor comprende uno o más cables. Además, el cable puede comprender uno o más de tales conductores. Preferiblemente, el conductor es un conductor eléctrico y comprende uno o más cables metálicos.

En el cable preferido de la invención, al menos la capa de aislamiento comprende la composición de polímero.

Las capas aislantes para cables de alimentación de medio o alto voltaje generalmente tienen un grosor de al menos 2 mm, típicamente de al menos 2.3 mm, y el grosor aumenta al aumentar el voltaje para el que está diseñado el cable.

Como es bien sabido, el cable puede comprender opcionalmente capas adicionales, por ejemplo, capas que rodean la capa de aislamiento o, si están presentes, las capas semiconductoras externas, tales como pantallas, una(s) capa(s) de revestimiento, otras capas protectoras o cualquier combinación de las mismas.

La composición polimérica está preferiblemente reticulada.

Por consiguiente, la composición polimérica es preferiblemente reticulable. "Reticulable" significa que la composición de polímero puede reticularse usando el (b) compuesto catalizador de fórmula (Ic) antes del uso en la aplicación final del mismo. Además, el cable de la invención es reticulable y se reticula antes de su uso final.

Por consiguiente, el cable de la invención es preferiblemente reticulable. Preferiblemente se proporciona un cable reticulado que comprende un conductor rodeado por al menos una capa, preferiblemente al menos una capa de aislamiento, en donde al menos dicha capa, preferiblemente al menos una capa de aislamiento, comprende, preferiblemente consiste en, la composición de polímero como se ha definido anteriormente o se definirá en las reivindicaciones que se reticula en presencia del catalizador (b) como se ha definido anteriormente o se definirá en las reivindicaciones. El cable reticulado es nuevo de por sí, ya que la capa de la composición de polímero contiene los residuos del catalizador (b).

La invención proporciona además un procedimiento para fabricar un cable que comprende una etapa de formar un artículo usando la composición de polímero como se definió anteriormente o se definirá más adelante.

El procedimiento es un procedimiento para preparar un cable de la invención como se definió anteriormente, por el cual el procedimiento comprende el paso de

- aplicar sobre un conductor, preferiblemente mediante (co)extrusión, una o más capas, en donde al menos una capa comprende, preferiblemente consiste en, la composición de polímero que comprende

(a) un LDPE que tiene grupos de silano hidrolizables y

(b) un compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic), tal como se ha definido antes y se definirá más adelante en las reivindicaciones.

El término "(co)extrusión" significa en este documento que, en el caso de dos o más capas, dichas capas se pueden extrudir en etapas separadas, o al menos dos o todas dichas capas se pueden co-extrudir en una misma etapa de extrusión, como se conoce bien en la técnica. El término "(co)extrusión" significa aquí también que toda o parte de la capa o capas se forman simultáneamente usando uno o más cabezales de extrusión. Por ejemplo, se puede usar una extrusión triple para formar tres capas. En caso de que se forme una capa usando más de un cabezal de extrusión, entonces, por ejemplo, las capas se pueden extrudir usando dos cabezales de extrusión, el primero para formar la capa semiconductora interna y la parte interna de la capa de aislamiento, y el segundo cabezal para formar la capa de aislamiento exterior y la capa semiconductora exterior. La (co)extrusión se puede efectuar en cualquier extrusora de cable convencional, por ejemplo, una extrusora de tornillo simple o doble.

Como se sabe bien, una mezcla de fusión de la composición polimérica o componente de la misma, se aplica para formar una capa. El mezclado por fusión significa mezclar por encima del punto de fusión de al menos el (los) componente(s) polimérico(s) principal(es) de la mezcla obtenida y se lleva a cabo, por ejemplo, a una temperatura de al menos 15°C por encima del punto de fusión o ablandamiento del (de los) componente(s) polimérico(s).

La mezcla de fusión se puede llevar a cabo en el extrusor de cable o en el mezclador, por ejemplo, amasador, que precede al extrusor, o en ambas.

El procedimiento de cable más preferible produce:

(i) un cable (A), en el que el procedimiento comprende los pasos de

- aplicar sobre un conductor, preferiblemente mediante (co)extrusión, al menos una capa de aislamiento que comprende, preferiblemente que consiste en, una composición de polímero que comprende una poliolefina (a) y un (b) compuesto catalizador de fórmula (Ic), como se definió anteriormente o más adelante en las reivindicaciones, o

(ii) un cable (B), en el que el procedimiento comprende los pasos de

- aplicar sobre un conductor, preferiblemente por (co)extrusión, una capa semiconductora interna que comprende una primera composición semiconductora, una capa de aislamiento que comprende una composición de aislamiento y una capa semiconductora externa que comprende una segunda composición semiconductora, en ese orden, en donde la composición de al menos una capa, preferiblemente al menos la composición de aislamiento de la capa de aislamiento comprende, preferiblemente consiste en, una composición de polímero que comprende

- una poliolefina (a) y un (b) compuesto catalizador de fórmula (Ic), tal como se ha definido antes y se definirá más adelante en las reivindicaciones.

En esta forma de realización del cable (B), la primera y la segunda composiciones semiconductoras pueden ser diferentes o idénticas y comprender uno o más polímeros que son preferiblemente una poliolefina o una mezcla de poliolefinas y relleno conductor, preferiblemente negro de humo.

Como es bien sabido, la composición polimérica de la(s) capa(s) del cable se puede preparar antes o durante el procedimiento de preparación del cable. Además, la(s) composición(es) polimérica(s) de la(s) capa(s) puede(n) comprender independientemente una parte o la totalidad de los componentes de la composición final, antes de introducir el paso de mezcla (fundido) a) del procedimiento de fabricación del cable. Luego, cualquier componente restante se introduce durante o después de la formación del cable.

En el cable preferido, al menos la capa de aislamiento comprende, preferiblemente consiste en, la composición de polímero. En esta forma de realización, la poliolefina (a) y el compuesto de fórmula (Ic) de la composición polimérica se combinan de acuerdo con la primera forma de realización del procedimiento de preparación de la composición polimérica como se describió anteriormente, es decir, antes de que se introduzca la composición polimérica, preferiblemente en forma de gránulos, a la línea de fabricación de cable.

En el caso de que una o dos de las capas semiconductoras de cable (B) comprendan, preferiblemente consistan en, la composición de polímero, entonces la composición de polímero se prepara preferiblemente de acuerdo con la segunda forma de realización del procedimiento de preparación de la composición de polímero como se describió anteriormente, es decir, después la formación de capas usando poliolefina (a). Entonces, el (b) compuesto catalizador de fórmula (Ic) puede migrar desde una capa adyacente, típicamente capa de aislamiento, a la capa semiconductora formada.

El procedimiento de fabricación de cable de la invención comprende preferiblemente una etapa adicional de reticulación del cable fabricado. De acuerdo con una forma de realización preferida de dicho procedimiento, se fabrica un cable reticulado, en el que el procedimiento comprende un paso adicional de reticular la al menos una capa obtenida que comprende una composición de polímero tal como se ha definido antes y se definirá más adelante en las reivindicaciones. La reticulación se lleva a cabo en presencia del compuesto catalizador (b) de fórmula (Ic) y agua,

también denominado curado con humedad. El agua puede estar en forma de líquido o de vapor, o una combinación de los mismos. Los grupos silano presentes en la poliolefina (a) se hidrolizan bajo la influencia del agua en presencia del presente (b) compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (1c), lo cual resulta en la separación del alcohol y la formación de grupos silanol, que luego se reticulan en una reacción de condensación posterior en la que se separa el agua y se forman enlaces Si-O-Si entre otros grupos silano hidrolizados presentes en dicha poliolefina (a). La composición de polímero reticulado tiene una red típica, entre otros, enlaces cruzados de interpolímeros (puentes), como bien se conocen en el campo. Por lo general, el curado con humedad se realiza en condiciones ambientales o en una (así llamada) sauna o baño de agua a temperaturas de 70 a 100°C.

Además, el procedimiento de fabricación de cable comprende preferiblemente una etapa adicional de

(i) reticular la composición de aislamiento de la capa de aislamiento del cable (A) en presencia de un (b) compuesto catalizador de fórmula (1c) tal como se ha definido antes y se definirá más adelante en las reivindicaciones y el agua, o

(ii) reticular al menos una de la composición de aislamiento de la capa de aislamiento, la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna o la segunda composición semiconductora de la capa semiconductora externa del cable (B),

- preferiblemente reticular al menos la composición de aislamiento de la capa de aislamiento,

- más preferiblemente reticular la composición de aislamiento de la capa de aislamiento y al menos una de la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna y la segunda composición semiconductora de la capa semiconductora externa,

- más preferiblemente reticular la composición de aislamiento de la capa de aislamiento, la primera composición semiconductora de la capa semiconductora interna y, opcionalmente, y preferiblemente, la segunda composición semiconductora de la capa semiconductora externa,

en presencia de un (b) compuesto catalizador de fórmula (1c) tal como se ha definido antes y se definirá más adelante y agua.

En el caso del cable (B), la capa semiconductora externa se puede unir (no se puede despojar) o se puede despojar, cuyos términos tienen un significado bien conocido. La capa semiconductora externa unida está típicamente reticulada. La capa semiconductora externa que se puede despojar normalmente no está reticulada.

Por consiguiente, en el caso del cable (B), preferiblemente, la capa semiconductora interna, la capa aislante y opcionalmente la capa semiconductora externa, dependiendo de si están unidas o pueden despojarse, están reticuladas.

Se proporciona también un cable reticulado que se puede obtener mediante el procedimiento.

Procedimientos de determinación

% en peso: porcentaje en peso

Cantidad total significa peso; si está en %, entonces 100 % en peso. Por ejemplo, la cantidad total (100 % en peso) de la composición polimérica.

Velocidad de flujo de fusión

La velocidad del flujo de fusión (VFF) se determina de acuerdo con ISO 1133 y se indica en g/10 min. La VFF es una indicación de la capacidad de flujo y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor es la velocidad de flujo de fusión, menor es la viscosidad del polímero. La VFF se determina a 190°C para polietileno. La VFF se puede determinar a diferentes cargas, como 2.16 kg (VFF₂) o 21.6 kg (VFF₂₁).

Densidad

Polietileno de baja densidad (LDPE): la densidad se midió de acuerdo con ISO 1183-2. La preparación de la muestra se ejecutó de acuerdo con ISO 1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

Polietileno de bajo procedimiento: se midió la densidad del polímero de acuerdo con ISO 1183/1872-2B.

Contenido de gel

ES 2 787 508 T3

Las muestras de cinta preparadas a continuación en la parte experimental en "Preparación de muestras de cinta" se usaron para determinar el contenido de gel de acuerdo con ASTM D 2765-01, Procedimiento B, usando extracción con decalina, con las siguientes dos desviaciones de esta norma:

- 5 1) Se realizó una extracción por adición durante 1 hora con nueva decalina para asegurar que se extrajeran todos los solubles.
- 2) Solo se agregó 0.05 % de antioxidante (Irganox 1076) a la decalina en lugar de 1 % como se especifica en la norma.

10 Luego se calculó el contenido de gel de acuerdo con dicha norma ASTM D 2765-01.

Ensayo de alargamiento por fraguado en caliente

15 Las muestras de cinta preparadas a continuación en la parte experimental en "Preparación de muestras de cinta" se usaron para determinar las propiedades de fraguado caliente. Se prepararon tres muestras de mancuernas, extraídas a lo largo de la dirección de extrusión de acuerdo con ISO527 5A a partir de la cinta reticulada de 1,7 \pm 0,1 mm de espesor. El ensayo de fraguado en caliente se realizó de acuerdo con EN60811-2-1 (prueba de fraguado en caliente) midiendo la deformación térmica.

20 Las líneas de referencia estaban marcadas a 20 mm de distancia en las mancuernas. Cada muestra de ensayo se fijó verticalmente desde el extremo superior del mismo en el horno y la carga de 0.1 MPa se une al extremo inferior de cada muestra de ensayo. Después de 15 minutos, 200°C en el horno, se midió la distancia entre las líneas premarcadas y se calculó el porcentaje de alargamiento por fraguado en caliente, % de alargamiento. Para él % de fraguado permanente, la fuerza de tracción (peso) se eliminó de las muestras de ensayo y luego se recuperó a 200°C durante 5 minutos y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente a temperatura ambiente. El porcentaje de fraguado permanente se calculó a partir de la distancia entre las líneas marcadas. Se informó el promedio de los tres ensayos.

25 Contenido (% en peso y % en moles) 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 RMN-¹³C como se describe en Haslam J, Willis HA, Squirrel DC. Identification and analysis of plastics (Identificación y análisis de plásticos), 2ª ed. London Iliffe books; 1972. El instrumento FTIR era un Perkin Elmer 2000, 1 escaneo, resolución 4 cm⁻¹.

30 Para la determinación de los comonomeros, se prepararon películas con un espesor de 0.1 mm. El pico para el comonomero usado se comparó con el pico de polietileno como es evidente para una persona experta (por ejemplo, el pico de acrilato de butilo a 3450 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2020 cm⁻¹). El % en peso se convirtió en % en moles por cálculo basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

35 Contenido (% en moles) de grupo(s) de silano hidrolizable(s) (Si(Y)_{3-q}) usando análisis de fluorescencia de rayos X: La muestra de pella se comprimió a una placa de 3 mm de espesor (150°C durante 2 minutos, bajo presión de 5 bares y se enfrió a temperatura ambiente). El contenido del átomo de Si se analizó mediante XRF dispersiva de longitud de onda (espectrómetro de rayos X secuencial Pioneer AXS S4 suministrado por Bruker). La muestra de pellas se comprimió a una placa de 3 mm de espesor (150°C durante 2 minutos, bajo presión de 5 bares y se enfrió a temperatura ambiente).

40 En general, en el procedimiento XRF, la muestra se irradia por ondas electromagnéticas con longitudes de onda de 0.01-10 nm. Los elementos presentes en la muestra emitirán luego radiación fluorescente de rayos X con energías discretas que son características para cada elemento. Al medir las intensidades de las energías emitidas, se puede realizar un análisis cuantitativo. Los procedimientos cuantitativos se calibran con compuestos con concentraciones conocidas del elemento de interés, por ejemplo, preparado en una composición de Brabender.

45 Los resultados de XRF muestran el contenido total (% en peso) de Si y luego se calculan y expresan aquí como % en mol de contenido de grupo(s) de silano hidrolizable (Si(Y)_{3-q}).

55 Parte experimental

Preparación de ejemplos.

Base de poliolefina (a)

60 Poliolefina I:

Copolímero comercialmente disponible de etileno con comonomero de vinil trimetoxisilano (VTMS), LE4423, proveedor Borealis, contenido de VTMS del copolímero de 1.35 % en peso (0.26 % en moles), VFF de 1.0 g/10 min (190 °C/2.16 kg) y una densidad de 923 kg/m³, produjeron la polimerización a alta presión, en un reactor tubular.

Lote maestro de referencia:

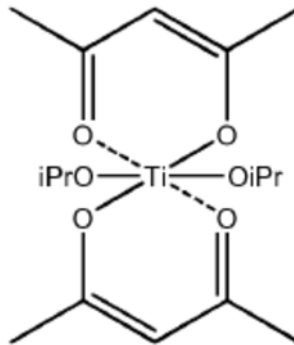
Lote maestro comercialmente disponible del catalizador de condensación de silano LE4476, en el que el componente catalizador activo se basa en ácido sulfónico, suministrado por Borealis.

5

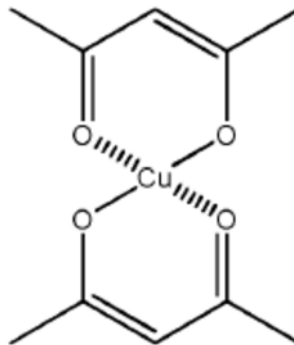
Lotes maestros según la invención:

Catalizador según la invención 1: diisopropóxido bis (2,4-pentanodionato) de titanio CAS-nr: 17927-72-9, suministrado por DuPont

10

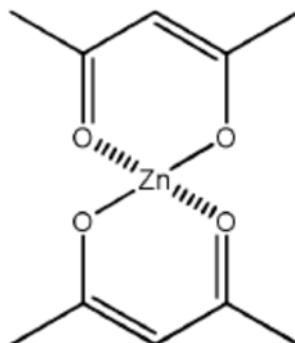


Catalizador según la invención 2: acetilacetonato de cobre (II) CAS-nr: 13395-16-9, suministrado por Sigma-Aldrich



15

Catalizador según la invención 3: acetilacetonato de zinc CAS-nr: 108503-47-5, suministrado por Sigma-Aldrich



20

Preparación del lote maestro según la invención:

Se prepararon tres lotes maestros de ensayo. El lote maestro según la invención 1 y el lote maestro según la invención 2 se prepararon mezclando el catalizador según la invención 1 y, respectivamente, el catalizador según la invención 2 con el mismo copolímero de acrilato de etileno butilo convencional (acrilato de butilo, BA, contenido 17 % en peso) como se usa para la referencia MB. El lote maestro según la invención 1 obtenido contenía 1,9 % en peso del

25

catalizador según la invención 1 y el lote maestro según la invención 2 obtenido contenía 1,2 % en peso del catalizador según la invención 2.

Preparación de muestra de cinta:

5 Las muestras de cinta se prepararon mediante mezcla convencional, es decir, mezcla de fusión, poliolefina I junto con el lote maestro según la invención 1, el lote maestro según la invención 2 o, respectivamente, el lote maestro de referencia en un extrusor de cinta (extrusor de línea de enseñanza Collin, tipo: E 20 T SCD 15, configuraciones descritas en la tabla 2), y en cantidades para obtener una composición de polímero de ensayo que contiene 2.3 mmol/kg del catalizador o 6.9 mmol/kg del catalizador como se proporciona en las tablas a continuación.

Tabla 2. Condiciones de mezclado

Valores de fraguado Temperatura [°C]						Extrusor	
Zon 1	Zon 2	Zon 3	Zon 4	Zon 5	Zon 6	Velocidad [rpm]	Salida [kg/h]
60	150	160	170	170	170	30	0.8

15 Las muestras de cinta obtenidas (con un grosor de 1.8 ± 0.1 mm) se usaron para la reticulación y para determinar el contenido de gel y el fraguado en caliente.

20 La reticulación se efectuó manteniendo la muestra de cinta obtenida en un baño de agua a 90°C como se especifica en las tablas a continuación. El alargamiento por fraguado en caliente se midió después de la reticulación 24 h en baño de agua a 90°C.

Los componentes y sus cantidades de las composiciones según la invención y de referencia, las condiciones de reticulación y el período, así como los resultados de las mediciones se dan en las tablas 3 y 4.

25 Tabla 3. Efecto catalizador de la composición según la invención 1 y 2 en comparación con la composición de referencia 1

	Contenido de gel 24 h ¹ ,
Comp. Inv. 1 (2,3 mmol/kg de catalizador inventivo 1 en poliolefina I)	43
Comp. Inv. 2 (2,3 mmol/kg de catalizador inventivo 2 en poliolefina I)	75
Ref. Comp. 1(2,3 mmol/kg de catalizador de referencia en poliolefina I)	78
1. Reticulación en baño de agua a 90 °C, para el período de tiempo especificado.	

30 Tabla 4. Efecto catalizador de la composición según la invención 1 y 2 en comparación con la composición de referencia 1

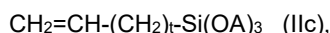
	Fraguado en caliente 24 h ^{1,2}	Contenido de gel 24 h ¹ ,
Comp. Inv. 1 (6,9 mmol/kg de catalizador inventivo 1 en poliolefina I)	292	50
Comp. Inv. 2 (6,9 mmol/kg de catalizador inventivo 2 en poliolefina I)	47	77
Ref. Comp. 1(2,3 mmol/kg de catalizador de referencia en poliolefina I)	34	78
1. Reticulación en baño de agua a 90 °C, para el período de tiempo especificado.		
2. Fraguado en caliente medido es elongación por fraguado en caliente		

REIVINDICACIONES

1. Un cable que comprende un conductor rodeado por al menos una capa que comprende una composición de polímero que comprende:

(a) un LDPE que contiene grupos de silano hidrolizables que es un copolímero de etileno con un comonómero que tiene grupo(s) de silano y, opcionalmente, con otro(s) comonómero(s); o es un homopolímero o copolímero de etileno con grupos silano que se introducen injertando un compuesto que contiene grupo(s) de silano al polímero de poliolefina;

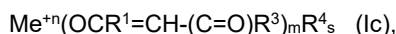
en donde el comonómero que contiene grupo(s) de silano para copolimerizar el compuesto que contiene grupo(s) de silano para el injerto de grupos de silano para preparar polietileno (a) es un compuesto de fórmula (IIc),



en donde $t = 0$ a 6 ; y

A es un grupo hidrocarbilo, grupo formilo o grupo acetilo; y

(b) un compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic):



en donde Me es Ti, Zr, Hf, Cu o Zn;

n es 2 o 4;

m es 2; s es 0 o 2; $m + s = n$;

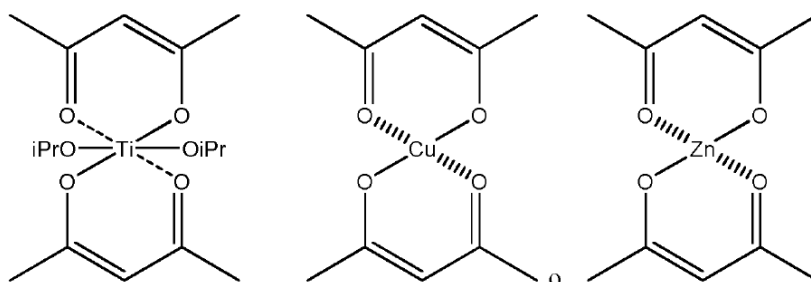
cada R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado de (C1-C6);

cada R^3 es un grupo alquilo lineal o ramificado de (C1-C6); y

cada R^4 independientemente es $\text{OR}^{1''}$;

$\text{R}^{1''}$ es un grupo alquilo lineal o ramificado de (C1-C6).

2. Un cable como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el catalizador de silanol es



3. Un cable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la composición polimérica el (b) compuesto catalizador de condensación de silanol de fórmula (Ic) está presente en una cantidad de 0.0001 a 6.0 % en peso basado en la cantidad combinada del polietileno que tiene grupos de silano hidrolizables (a) y el compuesto catalizador de condensación de silanol (b).

4. Un cable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polímero comprende grupos silano hidrolizables en una cantidad de 0.001 a 12 % en moles basado en la cantidad total de la composición de polímero.

5. Un cable como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el cable es un cable de alimentación que comprende un conductor rodeado por al menos una capa aislante que comprende una composición de polímero como se define en las reivindicaciones 1 a 4.

6. Un cable de acuerdo con la reivindicación 1, que es un cable de alimentación que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interna, una capa aislante y una capa semiconductor externa, en donde al menos una capa comprende una composición de polímero como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 4.
- 5 7. El cable de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la composición de polímero está en la capa de aislamiento.
8. Un procedimiento para fabricar un cable de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que el procedimiento comprende la etapa de
- 10 - aplicar sobre un conductor una o más capas, en donde al menos una capa comprende la composición de polímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 -4.
9. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 8, en el que el procedimiento comprende los pasos de
- 15 - aplicar sobre un conductor una capa semiconductor interna que comprende una primera composición semiconductor, una capa aislante que comprende una composición aislante y una capa semiconductor externa que comprende una segunda composición semiconductor, en ese orden, en donde la composición de al menos una capa comprende una composición polimérica como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-4.
- 20 10. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 9 para fabricar un cable reticulado, en donde el procedimiento comprende un paso adicional de reticular la al menos una capa obtenida que comprende una composición de polímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-4 anteriores en presencia de agua.
- 25 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 que comprende una etapa de
- (i) reticular la composición de aislamiento de la capa de aislamiento de un cable en presencia de agua, o
- (ii) reticular al menos una de la composición de aislamiento de la capa de aislamiento, la primera composición semiconductor de la capa semiconductor interna o la segunda composición semiconductor de la capa semiconductor externa de un cable en presencia de agua.
- 30 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 que comprende reticular la composición de aislamiento de la capa de aislamiento y al menos una de la primera composición semiconductor de la capa semiconductor interna y la segunda composición semiconductor de la capa semiconductor externa de un cable en presencia de agua.
- 35 13. Un cable reticulado obtenible por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.