

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 877**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

H01B 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2011** **PCT/EP2011/003238**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012** **WO12052075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2011** **E 11738952 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 2630187**

54 Título: **Composición de poliolefina semiconductora que contiene grupos epoxi**

30 Prioridad:

21.10.2010 EP 10013864

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

16.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FAGRELL, OLA;
PIEL, CHRISTIAN y
PRIETO, OSCAR

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 689 877 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 poliolefina semiconductora que contiene grupos epoxi

5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina semiconductora que comprende grupos epoxi, a un artículo, preferentemente, a una capa de cable que se ha conformado a partir de dicha composición, a un cable que comprende dicha capa y a un procedimiento para la producción del mismo y a un procedimiento para la reticulación del mismo.

10 En los cables de alimentación, tales como los cables de alimentación para media tensión (de 6 a 36 kV) y alta tensión (>36 kV), el conductor eléctrico habitualmente está recubierto en primer lugar con una capa semiconductora interior, seguida de una capa de aislamiento y, a continuación, una capa semiconductora exterior, seguida de una o más capas opcionales, tales como una o más capas de barrera al agua y en el exterior, opcionalmente, una o más capas de cubierta. Las capas del cable se basan habitualmente en diferentes tipos de polímeros de etileno.

15 La capa de aislamiento y las capas semiconductoras comprenden normalmente homopolímeros y/o copolímeros de etileno que, preferentemente, están reticulados. En relación con la extrusión del cable, el LDPE (polietileno de baja densidad, es decir, polietileno preparado mediante polimerización radicalaria a alta presión) reticulado con peróxido, por ejemplo, peróxido de dicumilo, se ha convertido en el material aislante de cable predominante. La capa semiconductora interior comprende normalmente un copolímero de etileno, tal como un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno y metacrilato (EMA), copolímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA), copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA), agente de reticulación (por ejemplo, peróxido) y suficiente cantidad y tipo de carga conductora para hacer que la composición sea semiconductora. La composición de la capa semiconductora exterior puede diferir de la composición de la capa semiconductora interior dependiendo de si tiene que ser desprendible o no. Si el semiconductor exterior no se tiene que desprender, la composición utilizada puede ser del mismo tipo que para la capa semiconductora interior.

Aunque las composiciones de la técnica anterior para capas semiconductoras en cables eléctricos son satisfactorias para muchas aplicaciones, siempre existe el deseo de mejorar sus características, tales como la procesabilidad y la temperatura de reticulación y eliminar o reducir cualquier desventaja que puedan tener.

Una desventaja de las capas de cable habituales es que la reticulación de las capas de cable se consigue utilizando peróxidos. La reticulación utilizando peróxidos adolece de algunas desventajas. Por ejemplo, se forman subproductos de bajo peso molecular durante la reticulación que tienen un olor desagradable. Además, antes de la extrusión de la composición de poliolefina, el peróxido tiene que añadirse en una etapa de procesamiento separada en el polímero, lo que aumenta el tiempo de espera. Además, para lograr un grado de reticulación elevado, es necesario un peróxido orgánico que libera, después de la degradación del peróxido, un nivel elevado de subproductos no deseados. La temperatura de degradación del peróxido limita la temperatura de fusión máxima posible en la extrusora a, aproximadamente, 140°C. Por encima de esa temperatura, se producirá una reticulación en la extrusora que dará como resultado partículas de gel o quemaduras en el cable. Sin embargo, la temperatura máxima de fusión en 140°C en la extrusora limita la productividad de la extrusora y puede dar como resultado una menor velocidad de producción. Se dan a conocer composiciones de poliolefina semiconductoras en el documento WO 2010/040964 y en el documento JP 6116362

45 Por lo tanto, es el objetivo de la presente invención dar a conocer una composición de poliolefina semiconductora que pueda reticularse al grado de reticulación requerido con una cantidad menor de peróxido o incluso sin utilizar peróxido en absoluto.

Además, es un objetivo adicional de la presente invención dar a conocer una composición semiconductora que se pueda reticular a temperatura elevada y a una velocidad elevada de la línea de cable.

Los objetivos anteriores se consiguen mediante la presente invención dando a conocer una composición de poliolefina semiconductora que comprende

55 - un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

- una carga conductora y

60 - como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se selecciona entre

(i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos; o

65 (iii) cualquier mezcla de los mismos.

En el presente documento, la composición poliolefínica semiconductora de la presente invención se denomina también de forma breve como composición de poliolefina y el polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi se denomina también el presente documento de forma breve polímero de olefina (A).

Se cree que los ácidos de Lewis o ácidos de Brönsted como agentes de reticulación (B) catalizan la reacción de reticulación, pero sin un cambio neto sustancial en la cantidad de esta sustancia en el sistema. Además, a nivel molecular, se cree que el agente de reticulación (B) se regenera, como mínimo, parcialmente, durante cada conjunto de acontecimientos químicos microscópicos que conducen desde una entidad molecular reactivo a una entidad molecular producto, según la definición de "catalizador" en IUPAC, Pure Appl. Chem., 66, 1077-1184 (1994) que se incorpora el presente documento como referencia. Regenerar "como mínimo parcialmente" significa que, como es bien sabido, el efecto del agente de reticulación puede verse influido por los otros componentes presentes en la composición de polímero.

La cantidad utilizada del presente agente de reticulación (B) se puede elegir, dependiendo del efecto catalítico deseado.

Se ha descubierto que, sorprendentemente, el presente nuevo tipo de agente de reticulación epoxídico (B) proporciona una superior capacidad de reticulación de los grupos epoxi. Por lo tanto, la cantidad de agentes formadores de radicales, tales como el peróxido, puede reducirse o evitarse por completo. Además, la cantidad de subproductos volátiles formados durante la reacción de reticulación es baja, de manera ventajosa. De este modo, se mejora la seguridad y, además, se reduce el tiempo de espera de producción, ya que se puede reducir o evitar una etapa de procesamiento adicional, tal como la etapa de desgaseificación. Además, los cables obtenidos tienen menos problemas de olor.

Por lo tanto, la composición de poliolefina contiene, preferentemente, como máximo, el 3,0% en peso, preferentemente, menos del 2,0% en peso, más preferentemente, del 0 a menos del 1,5% en peso de agentes formadores de radicales tales como peróxidos, aún más preferentemente, la composición de poliolefina está libre de cualquier adición de peróxido y, de la manera más preferente, la composición de poliolefina está libre de cualquier agente formador de radicales.

La composición de poliolefina de la presente invención tiene también muy buenas propiedades de capacidad de desprendimiento, que son ventajosas, por ejemplo, en aplicaciones semiconductoras desprendibles en cable y alambre, en las que se desean capas semiconductoras pelables.

Los siguientes subgrupos y variantes preferentes de los componentes, es decir, polímero de olefina (A), agente de reticulación de la carga conductora (B) o agente de reticulación (B1) pueden combinarse en cualquier orden y aplicarse de forma natural para la composición de poliolefina, así como para el cable de la presente invención.

Preferentemente, el agente de reticulación (B) está presente en una cantidad de, como mínimo, el 0,05% en peso, más preferentemente de, como mínimo, el 0,1% en peso y, de la manera más preferente de, como mínimo, el 0,2% en peso, basado en la cantidad de polímero de olefina (A) y agente de reticulación (B).

El agente de reticulación (B) está presente, preferentemente, en una cantidad del 8,0% en peso o menos, más preferentemente, en una cantidad del 5,0% en peso o menos y, de la manera más preferente, en una cantidad del 2,0% en peso o menos, basado en la cantidad de polímero de olefina (A) y agente de reticulación (B).

Los ácidos de Lewis y los ácidos de Brönsted adecuados como agentes de reticulación (B) son bien conocidos y están disponibles en el mercado o pueden producirse según bibliografía conocida o de forma análoga a la misma.

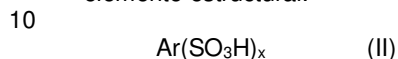
En el presente documento, se define el ácido de Lewis como agente de reticulación (B) por una entidad molecular (y la especie química correspondiente) que es un aceptor de pares de electrones y, por lo tanto, es capaz de reaccionar con una base de Lewis para formar un aducto de Lewis, al compartir el par de electrones aportado por la base de Lewis.

Los ácidos de Lewis como agentes de reticulación (B) se seleccionan entre el grupo que comprende isopropanolato de trietanolatoamina titanio (número CAS 74665-17-1), tetrabutanolato de circonio (número CAS 1071-76-7), tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8), diestearato de aluminio (número CAS 300-92-5), dilaurato de dioctilestaño (número CAS 3648-18-81), monoisopropanolato triestearato de titanio, hidrato de acetilacetato de cinc (II) (número CAS 108503-47-5), acetilacetato de cobre (II) (número CAS: 13395-16-9), diisopropanolato diacetilacetato de titanio (número CAS: 27858-32-8), butóxido de titanio (IV) (número CAS 5593-70-4), diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio (número CAS 17927-72-9), isopropóxido de titanio (IV) (número CAS 546-68-9); ortotitanato de tetraquis(2-etilhexilo) (número CAS 1070-10-6), tetraquis(trietanolamino) de circonio (IV) (número CAS 101033-44-7), estearato de cinc (número CAS 557-05-1), complejo de etilamina trifluoruro de boro (número CAS 75-23-0). El ácido de Lewis más preferente se selecciona entre isopropanolato de trietanolatoamina titanio (número CAS 74665-17-1); tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8); diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio (número CAS 17927-72-9); dilaurato de dioctilestaño (número CAS

3648-18-81); hidrato de acetilacetato de cinc (II) (número CAS 108503-47-5) y acetilacetato de cobre (II) (número CAS 13395-16-9). El ácido de Lewis aún más preferente se selecciona entre isopropanolato de trietanolamina titanio (número CAS 74665-17-1).

- 5 En cuanto a los ácidos de Brönsted como el agente de reticulación (B), el ácido de Brönsted se define en el presente documento como un compuesto que actúa como un donador de protones.

El ácido de Brönsted como agente de reticulación (B) es el ácido sulfónico orgánico aromático que comprende el elemento estructural:



en el que Ar es un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido, y si está sustituido, preferentemente lo está con, como mínimo, un grupo hidrocarbilo de hasta 50 átomos de carbono, siendo x, como mínimo, 1, o un precursor del ácido sulfónico de fórmula (II) entre los que se incluyen un anhídrido de ácido del mismo o un ácido sulfónico de fórmula (II) provisto con uno o más grupos protectores hidrolizables, por ejemplo, un grupo acetilo que es eliminable por hidrólisis.

- 15 El ácido sulfónico de fórmula (II) como el agente de reticulación (B) puede comprender la unidad estructural, según la fórmula (II), una o varias veces, por ejemplo, dos o tres veces (como una unidad repetitiva (II)). Por ejemplo, dos unidades estructurales, según la fórmula (II), pueden estar unidas entre sí a través de un grupo puente, tal como un grupo alquileo.

- 20 Preferentemente, en la fórmula (II) del ácido sulfónico de fórmula (II) como el agente de reticulación (B), x es 1, 2 ó 3, y más preferentemente, x es 1 ó 2.

Más preferentemente, compuestos de fórmula (II), en la que Ar es un grupo fenilo, un grupo naftaleno o un grupo aromático que comprende tres anillos condensados, tales como fenantreno y antraceno.

- 30 Preferentemente además, el ácido sulfónico orgánico aromático de fórmula (II) como el ácido de Brönsted más preferente, como agente de reticulación (B), tiene de 6 a 200 átomos de C, más preferentemente, de 7 a 100 átomos de C.

- 35 Entre los ejemplos, que no constituyen limitación, de compuestos de ácido sulfónico de fórmula (II) están ácido p-toluenosulfónico, ácido 1-naftalenosulfónico, ácido 2-naftalenosulfónico, p-toluenosulfonato de acetilo, metano-sulfonato de acetilo, ácido dodecibencenosulfónico, metanosulfonato de octadecanoilo y ácido tetrapropilbencenosulfónico; que cada uno independientemente puede estar adicionalmente sustituido.

- 40 Aún más preferentemente, el ácido de Brönsted como el agente de reticulación (B) es el ácido sulfónico de fórmula (II), que está sustituido, es decir, Ar es un grupo arilo que está sustituido con, como mínimo, un grupo hidrocarbilo de C1 a C30. En este subgrupo más preferente del ácido sulfónico de fórmula (II), es además preferente que Ar sea un grupo fenilo y x sea, como mínimo, uno (es decir, el fenilo esté sustituido con, como mínimo, un $-\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$), más preferentemente, x es 1, 2 ó 3 y, más preferentemente, x es 1 ó 2.

- 45 El ácido sulfónico más preferente como el agente de reticulación (B) es el ácido sulfónico (II) que es un ácido p-toluenosulfónico, es decir, 1-metilo, 4- $\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$ benceno, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico (número CAS 6192-52-5).

- 50 En cuanto al polímero de olefina (A) que contiene grupos epoxi, la expresión significa un polímero de olefina en el que se incorpora una unidad que contiene un grupo epoxi. En el presente documento, esta unidad se denomina una "unidad monomérica que contiene un grupo epoxi" y significa un compuesto insaturado que comprende un grupo epoxi, preferentemente, un compuesto que contiene un grupo vinilo que porta un grupo epoxi. Estos compuestos se pueden utilizar como comonómeros para copolimerizar unidades de monómeros que contienen epoxi al polímero de olefina (A) o se pueden injertar en el polímero de olefina (A), tal como es bien conocido en el sector de los polímeros. El injerto y la copolimerización de unidades monoméricas que contienen grupos epoxi se pueden hacer según los procedimientos descritos en la bibliografía o análogamente a los mismos. Los polímeros de olefina (A) que contienen grupos epoxi, así como las unidades monoméricas que contienen grupos epoxi son muy conocidos (mencionados, por ejemplo, en el documento JP 06-116362 de Nippon Petrochem Co. LTD y el documento WO 2010040964 de Arkema France) y están disponibles en el mercado. Como ejemplos preferentes de unidades monoméricas que contienen epoxi se puede
- 55 mencionar, por ejemplo, ésteres alifáticos y glicidil éteres tales como alil glicidil éter, vinil glicidil éter, maleato o itaconato de glicidilo, (met)acrilato de glicidilo y ésteres alicíclicos y glicidil éteres, tales como 2-ciclohexen-1-glicidil éter, carboxilato de ciclohexen-4,5-diglicidilo, carboxilato de ciclohexen-4 glicidilo, carboxilato de 5-norbornen-2-metil-2-glicidilo y dicarboxilato de endo-cis-biciclo(2,2,1) -5-hepten-2,3-diglicidilo.
- 60

- 65 En la presente invención, la unidad monomérica que contiene epoxi se incorpora, preferentemente, como un comonómero, es decir, copolimerizando un monómero olefínico con el comonómero que contiene un grupo vinilo

que porta un grupo epoxi (= unidad monomérica que contiene un grupo epoxi).

De la manera más preferente, las unidades monoméricas que contienen grupo epoxi son unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.

5 Preferentemente, la cantidad de unidades monoméricas que contienen grupo epoxi es, como mínimo, el 0,1% en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,3% en peso, más preferentemente, como mínimo, el 0,5% en peso, basado en la cantidad de polímero de olefina (A).

10 El contenido de unidades monoméricas que contienen grupo epoxi es, preferentemente, el 10% en peso o menos, preferentemente, el 7,0% en peso, más preferentemente, el 5,0% en peso o menos y, de la manera más preferente, el 3,0% en peso o menos, basado en la cantidad de polímero de olefina (A).

15 El polímero de olefina adecuado (A) puede ser un homopolímero o un copolímero de una olefina, en el que las unidades monoméricas que contienen grupo epoxi están injertadas, tal como se ha definido anteriormente, o un copolímero de una olefina y, como mínimo, las unidades monoméricas que contienen grupos epoxi tal como se han definido anteriormente. El polímero de olefina preferente (A) es un copolímero de una olefina con, como mínimo, las unidades monoméricas que contienen un grupo epoxi, tal como se han definido anteriormente, más preferentemente, un copolímero de una olefina con, como mínimo, unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.

20 El polímero de olefina (A) puede comprender uno o más comonómeros adicionales diferentes de la unidades monoméricas que contienen grupo epoxi, y si están presentes, preferentemente entonces, uno o más comonómeros polares diferentes a las unidades monoméricas que contienen grupo epoxi. En caso de que el polímero de olefina (A) comprenda uno o más comonómeros polares, entonces las unidades monoméricas que contienen grupos polares están presentes, preferentemente, en una cantidad de, como mínimo, el 5,0% en peso, más preferentemente de, como mínimo, el 8% en peso, más preferentemente de, como mínimo, el 12% en peso y, de la manera más preferente de, como mínimo, el 15% en peso, basado en la cantidad de polímero de olefina (A). En el caso de que el polímero de olefina (A) comprenda comonómeros polares, preferentemente entonces, las unidades monoméricas que contienen grupos polares están presentes en una cantidad no mayor que el 50% en peso, más preferentemente, no mayor que el 45% en peso, aún más preferentemente, no mayor que el 40% en peso y, de la manera más preferente, no mayor que el 35% en peso, basado en la cantidad de polímero de olefina (A).

35 Preferentemente, las unidades monoméricas que contienen un grupo polar se seleccionan entre unidades comonoméricas de acrilatos o acetato, preferentemente, a partir de unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo o acetato de vinilo, preferentemente, unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo.

En la presente invención, la expresión "unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo" abarca unidades comonoméricas de acrilato de alquilo y/o unidades comonoméricas de metacrilato de alquilo.

40 El resto alquilo en las unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo se selecciona, preferentemente, entre hidrocarburos de C1 a C4, en los que el hidrocarbilo de C3 o C4 puede ser ramificado o lineal.

45 El polímero de olefina preferente (A) es polietileno que comprende unidades monoméricas que contienen grupos epoxi, más preferentemente, un copolímero de etileno con, como mínimo, unidades monoméricas que contienen grupos epoxi, tal como se han definido anteriormente, más preferentemente con, como mínimo, unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.

50 En el presente documento, el copolímero de etileno con, como mínimo, las unidades monoméricas que contienen grupos epoxi, como el polímero de olefina (A) preferente, se denomina también de manera breve como copolímero de etileno/epoxi.

El copolímero de etileno/epoxi puede comprender además unidades comonoméricas adicionales.

55 Es preferente que el polímero de olefina (A) sea un copolímero de etileno con, como mínimo, un comonómero que contiene un grupo epoxi y opcionalmente con otro u otros comonómeros, diferentes a las unidades monoméricas que contienen grupos epoxi, otro comonómero que es, preferentemente, un comonómero polar diferente a las unidades monoméricas que contienen grupos epoxi, más preferentemente, unidades comonoméricas que contienen un grupo acrilato o acetato. Más preferentemente, el polímero de olefina (A) se selecciona entre un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo o un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo y un comonómero polar seleccionado entre unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo o acetato de vinilo, aún más preferentemente, entre un acrilato de alquilo o unidades comonoméricas de acetato de vinilo, aún más preferentemente, entre unidades comonoméricas de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo o acetato de vinilo, más preferentemente, entre unidades comonoméricas de acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo. De la manera más preferente, el polímero de olefina (A) se selecciona entre copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo o copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo y unidades comonoméricas de acrilato de alquilo de C1-C4,

preferentemente, unidades comonoméricas de acrilato de metilo. Además, el copolímero de etileno/epoxi más preferente para la composición de poliolefina (semiconductora) es un copolímero de etileno con unidades comonoméricas polar, tal como se han definido anteriormente, preferentemente, un copolímero de etileno-acrilato de alquilo de C1-C4-metacrilato de glicidilo, preferentemente, copolímero de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Además, el copolímero de etileno/epoxi más preferente para la composición de poliolefina (b) se selecciona entre copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo o copolímero de etileno con unidades comonoméricas de acrilato de metilo y unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo, más preferentemente, entre un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.

El polímero de etileno como el polímero de olefina preferente (A) tiene un índice de fluidez MFR₂, determinado según la norma ISO 1133, con una carga de 2,16 kg y una temperatura de 190°C de, como mínimo, 0,1 g/10 min, más preferentemente de, como mínimo, 0,5 g/10 min. Más preferentemente, el polímero de etileno de este tipo tiene un índice de fluidez MFR₂, determinado según la norma ISO 1133, con una carga de 2,16 kg y una temperatura de 190°C, de 75 g/10 min o menos, más preferentemente, de 60 g/10 min o menos, aún más preferentemente, 55 g/10 min o menos.

El polímero de etileno, como el polímero de olefina (A) preferente, tiene una densidad superior a 860 kg/m³. Preferentemente, el polímero de etileno de este tipo tiene una densidad no superior a 960 kg/m³ y, preferentemente, no superior a 955 kg/m³.

El polímero de etileno preferente, como polímero de olefina (A) es, preferentemente, polímero de etileno de baja densidad (LDPE) producido en un procedimiento de alta presión (HP) en un reactor tubular o en autoclave o en cualquier combinación de ambos, tanto en el caso en el que las unidades monoméricas que contienen grupos epoxi se injerten en un homopolímero o copolímero de etileno después de la producción del polímero de etileno como polímero de olefina (A), como en el caso en el que las unidades monoméricas que contienen grupo epoxi se copolimericen con etileno y opcionalmente con otro u otros comonómeros. Por lo tanto, en el caso de que las unidades monoméricas que contienen grupos epoxi se introduzcan mediante injerto, el polímero, antes del injerto, también se puede producir mediante este procedimiento.

Por consiguiente, el polímero de olefina (A) de la presente invención es, preferentemente, un polímero de LDPE, que se produce, preferentemente, a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales libres. La polimerización a alta presión (HP) se describe ampliamente en la bibliografía y el ajuste de las condiciones del procedimiento para adaptar adicionalmente las otras propiedades de la poliolefina dependiendo de la aplicación final deseada, está dentro de las habilidades de un experto en la materia.

En un reactor tubular, la polimerización se lleva a cabo a temperaturas que habitualmente oscilan hasta 400°C, preferentemente, desde 80 a 350°C y a una presión de 70 MPa, preferentemente, de 100 a 400 MPa, más preferentemente, de 100 a 350 MPa. La presión se puede medir, como mínimo, después de la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura se puede medir en varios puntos durante todas las etapas. Se pueden encontrar detalles adicionales de la producción de copolímeros de etileno por polimerización radicalaria a alta presión, entre otros, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6 (1986), págs. 383-410 y Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R. Klimesch, D. Littmann y F.-O. Mähling págs. 7181-7184.

El procedimiento de autoclave puede realizarse, por ejemplo, en un reactor de autoclave agitado. El reactor de autoclave agitado se divide comúnmente en zonas separadas. El patrón de flujo principal es desde la o las zonas superiores a la o las zonas inferiores, pero se permite la retromezcla y, a veces, se desea la misma. El agitador está diseñado, preferentemente, para producir patrones de mezcla y flujo eficaces a una velocidad de rotación adecuada seleccionada por un experto en la materia. La mezcla comprimida normalmente se enfría y se alimenta a una o más de las zonas del reactor. Los iniciadores de radicales también se pueden inyectar en una o más zonas a lo largo del reactor. Como iniciador de radicales, puede utilizarse cualquier compuesto o una mezcla de los mismos que se descomponga en radicales a una temperatura elevada. Los iniciadores de radicales que se pueden utilizar están disponibles en el mercado. La presión de polimerización es normalmente de 20 a 300, tal como de 20 a 250 MPa. La reacción de polimerización es exotérmica y después del inicio (a temperatura elevada, por ejemplo, de 80 a 150°C para crear los primeros radicales) el calor exotérmico generado mantiene la reacción. La temperatura en cada zona está controlada por la mezcla de alimentación entrante enfriada. Las temperaturas adecuadas oscilan entre 80 y 300°C. El procedimiento es bien conocido por un experto en la materia y se describe, por ejemplo, en el documento WO2010040964 de Arkema France, página 11, líneas 23-32, y página 12, líneas 1-8, o pueden producirse análogamente como se describe, por ejemplo, en los documentos FR2498609, FR2569411 y FR2569412. Es preferente la polimerización en autoclave de este tipo, cuando el etileno se copolimeriza con el monómero que contiene grupo epoxi, tal como se ha definido anteriormente, preferentemente, con comonómero de metacrilato de glicidilo, y opcionalmente, y preferentemente, con otro u otros comonómeros, preferentemente, con un comonómero polar, tal como se ha definido anteriormente, más preferentemente, (met)acrilato de alquilo, más preferentemente, comonómero de acrilato de metilo.

Además, el polímero de olefina (A) puede estar presente en la composición de poliolefina en una cantidad de, como

mínimo, el 5% en peso, preferentemente, como mínimo, el 10% en peso, más preferentemente de, como mínimo, el 20% en peso, basado en la cantidad total de la composición de poliolefina. Normalmente, el polímero de olefina (A) está presente en la composición de poliolefina semiconductora en una cantidad del 90% en peso o menos, preferentemente, del 85% en peso o menos, más preferentemente, del 80% en peso o menos, aún más preferentemente, del 10 al 75% en peso, aún más preferentemente, del 20 al 70% en peso, aún más preferentemente, del 30 al 65% en peso, basado en la cantidad total de la composición de poliolefina.

La cantidad de carga conductora es tal que, como mínimo, se obtiene una composición de poliolefina semiconductora. La cantidad de carga conductora puede variar dependiendo del tipo de carga conductora utilizada, la conductividad de la composición y la utilización final deseada.

Preferentemente, la resistividad volumétrica de la composición, determinada según la norma ISO 3915 (1981) a temperatura ambiente, no es superior a 100000 ohm*cm, preferentemente, no superior a 1.000 ohm*cm.

Preferentemente, la carga conductora está presente en una cantidad de, como mínimo, el 10% en peso, preferentemente, como mínimo, el 15% en peso, aún más preferentemente, como mínimo, el 20% en peso y, de la manera más preferente, como mínimo, el 30% en peso basado en la cantidad total de composición de poliolefina.

La carga conductora está presente, preferentemente, en una cantidad del 50% en peso o menos, más preferentemente, el 45% en peso o menos y, de la manera más preferente, el 40% en peso o menos, basado en la cantidad de composición de poliolefina.

Es preferente que la carga conductora sea negro de humo.

Se puede utilizar cualquier negro de humo eléctricamente conductor como la carga conductora preferente. Preferentemente, el negro de humo puede tener un área superficial de nitrógeno (BET) de 5 a 400 m²/g determinada según la norma ASTM D3037-93.

Preferentemente además, el negro de humo tiene una o más de las siguientes propiedades: i) un tamaño de partícula primario de, como mínimo, 5 nm, que se define como el diámetro de partícula promedio en número según el procedimiento de la norma ASTM D3849-95a D, ii) número de yodo de, como mínimo, 10 mg/g, preferentemente, de 10 a 200 mg/g, más preferentemente, de 10 a 100 mg/g, cuando se determina según la norma ASTM D-1510-07 y/o iii) número de absorción de DBP (dibutilftalato) de 60 a 300 cm³/100 g, preferentemente, de 80 a 270, preferentemente, de 90 a 250 cm³/100 g, cuando se mide según la norma ASTM D 2414-06a. Preferentemente, el negro de humo tiene el área superficial de nitrógeno (BET) y las características (i), (ii) y (iii), tal como se han definido anteriormente.

Los negros de humo preferentes son negros de humo de horno y negros de acetileno, el negro de humo de horno es especialmente preferente, ya que tiene menos coste.

La composición de poliolefina semiconductora, según la presente invención, puede comprender opcionalmente un polímero (C) que es un homopolímero o copolímero de alfa-olefina que comprende

- unidades monoméricas de alfa-olefina (Q) seleccionadas entre una alfa-olefina de C₂ a C₁₀ y

- unidades monoméricas (R) seleccionadas entre una o más alfa-olefinas diferentes a (Q); o un elastómero (D), o cualquier mezcla de los mismos

En el caso de que el polímero (C) sea un homopolímero, entonces comprende unidades monoméricas de alfa-olefina (Q), por lo que son preferentes polietileno, polipropileno o polibutileno.

Preferentemente, el polímero (C) es un copolímero. En esta realización, preferentemente, uno o más monómeros (R) están presentes como comonómero en el polímero (C). De este modo, el polímero (C) puede contener también tres o más unidades monoméricas de alfa-olefina diferentes. Habitualmente, el polímero (C) no contiene más de cinco unidades monoméricas diferentes. Por ejemplo, el polímero (C) puede ser un terpolímero de tres alfa-olefinas, tal como un terpolímero de etileno-propileno-alfa-olefina (por ejemplo, buteno) o propileno-etileno-alfa-olefina (por ejemplo, buteno) que pueden tener propiedades elastoméricas.

Preferentemente, las unidades monoméricas de alfa-olefina (Q) pueden estar contenidas en el polímero (C) en una cantidad del 50% en peso o más, más preferentemente, en una cantidad del 70 al 99% en peso, basado en la cantidad del polímero (C).

Preferentemente, la cantidad total de monómeros (R) basada en la cantidad del polímero (C) es del 50% en peso o menos, aún más preferentemente, el 30% en peso. Es preferente además que la cantidad total de monómeros (R) basada en la cantidad de polímero (C) sea del 1% en peso o más.

Para clarificación, se debe tener en cuenta que, en el caso de que una de las unidades monoméricas (R) sea etileno,

las unidades monoméricas (Q) no pueden ser etileno debido a la definición anterior de que (Q) y (R) son diferentes.

Preferentemente, las unidades monoméricas de alfa-olefina (Q) se seleccionan entre una de las alfa-olefinas de C3-C10, más preferentemente, entre una de las alfa-olefinas de C3-C6, aún más preferentemente, entre una de las alfa-olefinas de C3-C4 y, de la manera más preferentemente, son monómeros de propileno.

Preferentemente, las unidades monoméricas de alfa-olefina (R) se seleccionan entre una o más unidades monoméricas de alfa-olefina de C2 y C4-C10, más preferentemente, entre una o más unidades de monómero de alfa-olefina de C2 y C4-C6, aún más preferentemente, entre unidades monoméricas de alfa-olefina de C2 y/o C4 y, de la manera más preferente, las unidades monoméricas de alfa-olefina (R) son, como mínimo, unidades monoméricas de 1-buteno.

En un polímero preferente (C), las unidades monoméricas (Q) son unidades monoméricas de propileno.

En el caso de que el polímero (C) comprenda dos tipos de monómero (R), preferentemente, estos dos comonómeros son etileno y 1-buteno. Por lo tanto, preferentemente, el polímero (C) es un copolímero aleatorio de propileno o un copolímero de propileno heterofásico. Un copolímero de propileno heterofásico comprende una fase de matriz de propileno, que es un homopolímero de propileno o copolímero aleatorio de propileno, y una fase caucho, tal como un caucho de propileno-alfa-olefina, por ejemplo, un caucho de propileno-buteno, en el que la fase caucho se dispersa en la fase de matriz de propileno, tal como es bien conocido en la técnica.

Preferentemente, el polímero (C) comprende no más de dos tipos de monómero (R), más preferentemente, un comonómero (R), que es, preferentemente, 1-buteno. Un polímero más preferente (C) es un copolímero aleatorio de 1-buteno.

El punto de fusión del polímero (C) es, preferentemente, 165°C o menos, más preferentemente, es 150°C o menos, más preferentemente, 140°C o menos, aún más preferentemente, 85°C o menos. El punto de fusión del polímero (C), preferentemente, no debería ser inferior a 50°C.

Preferentemente, la composición de poliolefina que es, preferentemente, una composición de poliolefina semiconductora, comprende el polímero (C) en una cantidad del 1% en peso o más, más preferentemente, del 3% en peso o más, basado en la cantidad total de la composición de poliolefina.

Además, la composición de poliolefina que es, preferentemente, una composición de poliolefina semiconductora, preferentemente, comprende el polímero (C) en una cantidad del 45% en peso o menos, más preferentemente, del 35% en peso o menos y, de la manera más preferente, del 25% en peso o menos, aún más preferentemente, el 15% en peso o menos, en algunas realizaciones incluso el 10% en peso o menos.

El índice de fluidez MFR2, medido a 230°C, según la norma ISO 1133, del polímero (C) es, preferentemente, de 0,5 a 50 g/10 min, más preferentemente, de 3 a 35 g/10 min.

El homopolímero o copolímero de alfa-olefina (C) puede tener, preferentemente, una densidad de 915 kg/cm³ o inferior, más preferentemente, de 900 kg/cm³ o inferior.

Un catalizador adecuado para la polimerización del homopolímero o copolímero de alfa-olefina (C) es, preferentemente, un catalizador de Ziegler-Natta bien conocido o un catalizador de sitio único, preferentemente, un catalizador de sitio único estereoespecífico para la polimerización de olefinas. La polimerización se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 40 a 130°C y a una presión de 5 a 100 bar. Los catalizadores de sitio único adecuados son catalizadores de sitio único de metalloceno tal como los que se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1741725 A1 y EP 0943631 A1. Se puede utilizar cualquier procedimiento de polimerización convencional para producir el polímero (C), tal como un procedimiento en solución, un procedimiento en suspensión, un procedimiento en fase gaseosa o cualquier combinación de los mismos, que están bien documentados en la bibliografía.

Preferentemente, el polímero (C) contribuye adicionalmente a la propiedad de capacidad de desprendimiento (capacidad de pelado), que es beneficiosa, por ejemplo, para las aplicaciones semiconductoras exteriores desprendibles en cables y alambres. El polímero (C) también puede proporcionar propiedades elastoméricas a la composición de poliolefina final, lo que es beneficioso, por ejemplo, en aplicaciones de cable y alambre.

La composición de poliolefina, preferentemente, la composición de poliolefina semiconductora preferente, según la presente invención, puede comprender opcionalmente un componente elastomérico (D). Preferentemente, el componente elastomérico (D) comprende un caucho de nitrilo o está compuesto por el mismo, preferentemente, un caucho de nitrilo-dieno, de forma habitual, pero no necesariamente, caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR). Como el dieno, se puede utilizar también isopreno. Preferentemente, como el polímero (C), el elastómero (D) contribuye adicionalmente también a la propiedad deseable de capacidad de desprendimiento.

La composición de la presente invención puede comprender, además, polímero (C) o polímero (D) o mezclas de los

mismos.

El componente elastomérico (D) puede estar contenido en la composición de poliolefina, preferentemente, la composición de poliolefina semiconductora preferente, en una cantidad no superior al 30% en peso, más preferentemente, no superior al 20% en peso, aún más preferentemente, no superior al 10% en peso, basado en la cantidad total de la composición de poliolefina. En el caso de que el componente (D) esté presente, normalmente está presente en una cantidad de, como mínimo, el 0,5% en peso, basado en la cantidad total de la composición de poliolefina.

Si el componente elastomérico (D) está contenido en la composición de poliolefina, preferentemente, la composición de poliolefina semiconductora preferente, es preferente incorporar también un agente compatibilizante, un lubricante como cera, estearato o silicona, etc., y/o un agente de separación (agente antiaglomerante) para mejorar la homogeneidad y las propiedades de flujo libre de la composición de poliolefina, preferentemente, la composición de poliolefina semiconductora preferente.

Naturalmente, además del agente de reticulación (B), la composición de poliolefina puede comprender otros agentes de reticulación para la reticulación del epoxi del polímero de olefina (A), tal como peróxidos o, preferentemente, agentes de reticulación (B1) seleccionados entre alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH, aminas que comprenden uno o, preferentemente, dos grupos amino, anhídridos de ácidos carboxílicos y ácidos carboxílicos, o cualquier mezcla de los mismos. Agentes de reticulación de este tipo diferentes al agente de reticulación (B) se describen, por ejemplo, en el documento JP06-116362 mencionado anteriormente. Sin embargo, preferentemente, estos agentes de reticulación adicionales no están presentes.

La composición de polímero también puede comprender y, preferentemente comprende, otros aditivos. Como posibles aditivos adicionales, se pueden mencionar antioxidantes, retardantes del quemado, agentes moduladores de la reticulación (por ejemplo, refuerzo o inhibición), estabilizantes, ayudas de proceso, lubricantes, agentes compatibilizantes, agentes de separación, agentes antiaglomerantes, aditivos retardantes de llama, captadores de ácidos, cargas inorgánicas, estabilizantes a la tensión, aditivos para mejorar la resistencia a la arborescencia higroscópica, o mezclas de los mismos.

Más preferentemente, el polímero de olefina (A), el polímero opcional (C), si está presente, o el elastómero opcional (D), si está presente, son los únicos componentes de polímero presentes en la composición de poliolefina. Sin embargo, debe entenderse, en el presente documento, que la composición de poliolefina puede comprender componentes adicionales diferentes de la poliolefina (A), el polímero opcional (C) y el elastómero opcional (D), tales como la carga conductora o el o los aditivos opcionales, que opcionalmente pueden añadirse en una mezcla con un polímero portador, es decir, en la denominada mezcla madre o masterbatch.

La presente invención se refiere también a una composición que se ha conformado a partir de la composición anterior.

En la presente invención, la expresión "conformado a partir de" abarca también el caso en el que la composición se ha sometido a condiciones en las que tiene lugar la reticulación de los grupos epoxi promovida por el agente de reticulación (B).

La composición de poliolefina semiconductora se ha sometido, preferentemente, a condiciones en las que se ha producido la reticulación de los grupos epoxi por el agente de reticulación (B).

Preferentemente, la reticulación de los grupos epoxi por el agente de reticulación (B) se lleva a cabo a una temperatura de, como mínimo, 150 °C, más preferentemente, como mínimo, 200 °C. Por lo general, la temperatura no es superior a 360 °C.

La reticulación de los grupos epoxi por el agente de reticulación (B) se lleva a cabo, preferentemente, a una presión de, como mínimo, 10 bar, más preferentemente, como mínimo, 20 bar. Por lo general, la presión no es superior a 100 bar.

La presente invención da a conocer, además, un artículo que comprende la composición de poliolefina.

El artículo preferente es un cable, seleccionado entre

- un cable (CAB A) que comprende un conductor rodeado por, como mínimo, una capa semiconductora, en el que la capa semiconductora comprende, preferentemente está compuesta por, la composición de poliolefina semiconductora que comprende,

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

- una carga conductora, preferentemente negro de humo; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se

selecciona entre

(i) ácidos de Lewis,

5 (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos; o

(iii) cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones;

10 - un cable (CAB_B) que es, preferentemente, un cable de alimentación, que comprende un conductor rodeado por, como mínimo, una capa semiconductora interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductora exterior, en ese orden, en el que, como mínimo, la capa semiconductora exterior comprende, preferentemente está compuesta por, la composición de poliolefina semiconductora que comprende

15 - un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

- una carga conductora, preferentemente negro de humo; y

20 - como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se selecciona entre

(i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos; o

25 (iii) cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones.

El término "rodeado" abarca que la capa respectiva está unida directamente al conductor, así como también que una o más capas adicionales están presentes entre la capa respectiva y el conductor.

30 En el presente documento anteriormente y a continuación, el término "conductor" significa que el conductor comprende uno o más alambres. El alambre puede ser para cualquier utilización y puede ser, por ejemplo, cable óptico, de telecomunicaciones o eléctrico. Además, el cable puede comprender uno o más de estos conductores. Preferentemente, el conductor es un conductor eléctrico y comprende uno o más alambres metálicos.

35 Preferentemente, el cable es un cable de alimentación, preferentemente, un cable de alimentación que funciona a tensiones de 6 kV a 36 kV y conocido como cable de media tensión (MV) a tensiones superiores a 36 kV, conocido como cable de alta tensión (HV) o cable de extra alta tensión (EHV), y más preferentemente, un cable de MV. Los términos tienen significados bien conocidos e indican el nivel operativo de dichos cables.

40 El cable preferente de la presente invención es el cable (CAB_B), tal como se ha definido anteriormente o a continuación, que es, preferentemente, un cable de alimentación, tal como se ha definido anteriormente.

Además, la capa semiconductora exterior del cable (CAB_B) puede ser desprendible (pelable) o unida (no pelable), términos que tienen un significado bien conocido.

45 En la presente invención, "desprendible" denota que la capa semiconductora tiene una fuerza de desprendimiento de 8 kN/m o menos, cuando se mide según "fuerza de desprendimiento a 90°" como se describe a continuación en "Procedimientos de determinación".

50 Es preferente que, como mínimo, la capa semiconductora exterior del cable (CAB_B) comprenda, preferentemente, la composición de poliolefina de la presente invención, tal como se ha definido anteriormente.

Después de la reticulación, la composición de poliolefina reticulada de la presente invención proporciona propiedades de capacidad de desprendimiento muy ventajosas para la capa semiconductora exterior.

55 Por consiguiente, la capa semiconductora exterior preferente del cable (CAB_B), que comprende la composición de poliolefina es, preferentemente, desprendible y, opcionalmente, puede comprender además un polímero (C) o un elastómero (D), o cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente.

60 En una realización muy preferente del cable (CAB_B) de la presente invención, la composición de aislamiento de la capa de aislamiento también es reticulable con epoxi y comprende una poliolefina (A), tal como se ha definido anteriormente y un agente de reticulación que puede ser el agente de reticulación (B) u otro agente de reticulación epoxi (B1) que se selecciona, preferentemente, entre alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH, aminas que comprenden uno o, preferentemente, dos grupos amino, anhídridos de ácidos carboxílicos y ácidos carboxílicos, o cualquier mezcla de los mismos. El agente de reticulación utilizado en la capa semiconductora y la capa de aislamiento puede elegirse entre la misma o diferentes realizaciones del agente de reticulación (B), tal como

se han definido anteriormente.

Además, la capa semiconductor interior del cable (CAB_B) puede ser no reticulable, es decir, no está reticulada con ningún agente de reticulación añadido, o puede ser reticulable. Si la composición polimérica del semiconductor interior es reticulable, entonces puede reticularse utilizando cualquier medio, tal como la reticulación bien conocida a través de la reacción de radicales libres bien conocida, tal como mediante la utilización de peróxidos; mediante hidrólisis bien conocida y reacción de condensación posterior en presencia de un catalizador de condensación de silanoles y H₂O para reticular grupos silano hidrolizables presentes en la composición polimérica; o a través de grupos epoxi presentes en la composición polimérica.

En la realización anterior preferente del cable (CAB_B) de la presente invención, en el que la capa de aislamiento también es reticulable con epoxi y se reticula antes de la utilización final, entonces la capa semiconductor interior del cable, preferentemente, no está reticulada (es decir, no contiene ningún agente de reticulación añadido con el fin de reticular la capa semiconductor interior), o también es reticulable con epoxi y comprende una poliolefina (A), tal como se han definido anteriormente y un agente de reticulación que puede ser el agente de reticulación (B) u otro agente de reticulación epoxídico que, preferentemente, se selecciona entre alcoholes que comprenden, como mínimo, dos grupos OH, aminas que comprenden uno o, preferentemente, dos grupos amino, anhídridos de ácidos carboxílicos y ácidos carboxílicos, o cualquiera de sus mezclas, tal como se ha mencionado anteriormente.

También se da a conocer un procedimiento para producir un artículo, preferentemente, un cable, que comprende un conductor rodeado por, como mínimo, una capa semiconductor, en el que el artículo, preferentemente, la capa semiconductor del cable, se produce utilizando la composición de poliolefina, tal como la que se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones.

El procedimiento preferente es para producir

- un cable (CAB_A), en el que el procedimiento comprende las etapas de

(a1) proporcionar y mezclar, preferentemente, mezclar en estado fundido en una extrusora, una composición de poliolefina que comprende, preferentemente está compuesta por,

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

- una carga conductora, preferentemente negro de humo; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se selecciona entre

(i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos; o

(iii) cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones;

(b1) aplicar una mezcla en estado fundido de la composición de polímero obtenida de la etapa (a1), preferentemente, mediante (co)extrusión, sobre un conductor para formar, como mínimo, una capa semiconductor; y

(c1) reticular la, como mínimo, una capa semiconductor en presencia del agente de reticulación (B) y en condiciones de reticulación, que son, preferentemente, tal como se definen a continuación; o

- un cable (CAB_B) que es, preferentemente, un cable de alimentación (CAB_B), que comprende un conductor rodeado por una capa semiconductor interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductor exterior, en ese orden, tal como se ha definido anteriormente o más abajo, en el que el procedimiento comprende las etapas de

(a1)

- proporcionar y mezclar, preferentemente, mezclar en estado fundido en una extrusora, una primera composición semiconductor que comprende un polímero, una carga conductora, preferentemente negro de humo y, opcionalmente componentes adicionales para la capa semiconductor interior,

- proporcionar y mezclar, preferentemente, mezclar en estado fundido en una extrusora, una composición polimérica para la capa de aislamiento,

- proporcionar y mezclar, preferentemente, mezclar en estado fundido en una extrusora, una segunda composición semiconductor que comprende un polímero, una carga conductora, preferentemente negro de humo y,

opcionalmente, uno o más componentes adicionales para la capa semiconductor exterior;

(b1)

5 - aplicar sobre un conductor, preferentemente, mediante coextrusión,

- una mezcla en estado fundido de la primera composición semiconductor obtenida de la etapa (a1) para formar la capa semiconductor interior,

10 - una mezcla en estado fundido de composición polimérica obtenida de la etapa (a1) para formar la capa de aislamiento, y

- una mezcla en estado fundido de la segunda composición semiconductor obtenida de la etapa (a1) para formar la capa semiconductor exterior,

15 en la que, como mínimo, la segunda composición semiconductor de la capa semiconductor exterior obtenida comprende, preferentemente está compuesta por, una composición de poliolefina que comprende

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

20 - una carga conductora, preferentemente negro de humo; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se selecciona entre

25 (i) ácidos de Lewis,

(ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos;

30 (iii) o cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones; y

(c1) reticular, como mínimo, la capa semiconductor exterior en presencia del agente de reticulación (B) y en condiciones de reticulación, que son, preferentemente, tal como se han definido anteriormente.

35 Mezclar en estado fundido significa mezclar por encima de la temperatura de fusión de, como mínimo, el componente o componentes poliméricos principales de la mezcla obtenida y se lleva a cabo normalmente a una temperatura de, como mínimo, 15°C por encima del punto de fusión o reblandecimiento del o de los componentes poliméricos.

40 En el presente documento, el término "(co)extrusión" significa que en el caso de dos o más capas, dichas capas pueden extruirse en etapas separadas o, como mínimo, dos o todas las capas pueden coextruirse en una misma etapa de extrusión, tal como se conoce en la técnica. En el presente documento, el término "(co)extrusión" significa también que la totalidad o parte de la o las capas se conforman simultáneamente utilizando uno o más cabezales de extrusión.

45 "Aplicado sobre un conductor" significa naturalmente que el material de la capa se aplica (se (co)extruye) directamente sobre un conductor o sobre una o más capas poliméricas alrededor del conductor, dependiendo de qué capa se produce.

50 La composición de poliolefina se puede producir en forma de gránulos prefabricados, que posteriormente se utilizan en el artículo, preferentemente, en un cable, en el procedimiento de producción y se proporcionan a la etapa (a1) del procedimiento preferente. Los gránulos prefabricados de la composición de poliolefina pueden producirse de una manera conocida, por ejemplo, 1) mezclando, preferentemente, mezclando en estado fundido, el polímero de olefina (A), la carga conductora y el agente de reticulación (B) y la mezcla fundida obtenida se granula posteriormente en un dispositivo de granulación bien conocido, o 2) gránulos del polímero de olefina (A) y la carga conductora se producen en primer lugar y, a continuación, se impregna el agente de reticulación (B) sobre los gránulos obtenidos. Alternativamente, todos los componentes o parte de los mismos, por ejemplo, el agente de reticulación (B) de la composición de poliolefina, pueden mezclarse entre sí por el productor de cable durante el procedimiento de producción del cable.

60 Preferentemente, la composición de poliolefina se proporciona al artículo, preferentemente, a un cable, al procedimiento de producción y a la etapa de mezcla (en estado fundido) (a1) en forma de gránulos prefabricados, tal como se ha descrito anteriormente. Cualquier componente adicional, tal como el polímero opcional (C) o el elastómero (D) y/o los aditivos que se pueden añadir opcionalmente en una mezcla con un polímero portador, es decir, en la denominada mezcla madre, también puede estar presente en los gránulos prefabricados o añadirse durante el procedimiento de producción del artículo, preferentemente, el cable, por ejemplo, por el productor de cable.

65

En el procedimiento preferente, el artículo, preferentemente, el cable (CAB_A), más preferentemente, el cable (CAB_B) que es, preferentemente, un cable de alimentación (CAB_B), se reticula en la etapa (c1) para producir un artículo reticulado, preferentemente, un cable reticulado (CAB_A), más preferentemente, un cable reticulado (CAB_B) que es, preferentemente, un cable de alimentación reticulado (CAB_B).

La reticulación se lleva a cabo normalmente a temperaturas elevadas, tales como, como mínimo, 150°C, más preferentemente, como mínimo, 200°C y, normalmente no superior a 360°C. Además, la presión durante la reticulación es, preferentemente de, como mínimo, 10 bar, más preferentemente de, como mínimo, 20 bar y, habitualmente, no superior a 100 bar.

Preferentemente, después de la reticulación, el alargamiento en caliente de la capa es 175% o menos, más preferentemente, 100% o menos y, de la manera más preferente, 50% o menos, cuando se determina según el procedimiento de alargamiento en caliente, tal como se describe a continuación en "Procedimientos de determinación".

Como es bien sabido, el cable puede comprender opcionalmente capas adicionales, por ejemplo, capas que rodean la capa semiconductora exterior, tales como una o más pantallas, una o más capas de revestimiento, otra u otras capas protectoras o cualquier combinación de las mismas.

La presente invención se refiere también a la utilización de una composición de poliolefina semiconductora que comprende, preferentemente está compuesta por,

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;

- una carga conductora, preferentemente negro de humo; y

- como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se selecciona entre

- (i) ácidos de Lewis,

- (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos; o

- (iii) cualquier mezcla de los mismos, tal como se ha definido anteriormente o en las reivindicaciones,

para la producción de una capa semiconductora de un cable.

Procedimientos de determinación

A menos que se indique lo contrario en la descripción o en las reivindicaciones, se utilizaron los siguientes procedimientos para medir las propiedades definidas en general anteriormente y en las reivindicaciones y en los ejemplos de a continuación. Las muestras se prepararon según estándares dados, a menos que se indique lo contrario.

%p significa % en peso.

Índice de fluidez

El índice de fluidez se determinó según la norma ISO 1133 para copolímeros de propileno a 230°C, a una carga de 2,16 kg (MFR₂) y para copolímeros de etileno a 190°C, a una carga de 2,16 kg (MFR₂).

Densidad

Polietileno de baja densidad (LDPE): la densidad se midió según la norma ISO 1183-2. La preparación de la muestra se llevó a cabo según la norma ISO 1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

Polietileno de baja densidad: la densidad del polímero se midió según la norma ISO 1183/1872-2B.

Temperatura de fusión

La temperatura de fusión se determinó según la norma ASTM D 3418.

Fuerza de desprendimiento a 90°

Se cortaron muestras de cable de 10 cm a 13,5 cm de longitud y 10 mm de ancho en dirección transversal a partir

un cable de ensayo que tenía una capa semiconductora interior con un espesor de $0,8 \pm 0,05$ mm, una capa de aislamiento con un espesor de $5,5 \pm 0,1$ mm, y una capa semiconductora exterior con un espesor de $1 \pm 0,1$ mm. Los cables de ensayo se prepararon según el procedimiento descrito a continuación bajo "(b) Producción de cables de ensayo". El ensayo de fuerza de desprendimiento se puede hacer para el cable de ensayo en el que dicha muestra está en forma no reticulada o reticulada. Las muestras se acondicionaron durante de 16 horas a 2 semanas a 23°C y el 50% de humedad relativa. La separación de la capa semiconductora exterior del aislamiento se inició manualmente. El cable se fijó al instrumento de ensayo de tracción Alwetron TCT 25 (disponible en el mercado en Alwetron). La parte separada manualmente se fijó sobre un conjunto rotatorio que se fija a una mordaza móvil de dicho instrumento. El movimiento de la máquina de ensayo de tracción hace que se produzca la separación de dicha capa semiconductora de dicha capa de aislamiento. El pelado se llevó a cabo utilizando un ángulo de pelado de 90° y una velocidad de pelado de 500 mm/min. Se registró la fuerza requerida para pelar dicha capa semiconductora exterior del aislamiento y el ensayo se repitió, como mínimo, seis veces para cada muestra de la capa de ensayo. La fuerza promedio dividida por el espesor (10 mm) de la muestra se tomó como dicha fuerza de desprendimiento y los valores dados (kN/m a 90°) representan la fuerza de desprendimiento promedio de las muestras de ensayo, obtenida a partir de, como mínimo, seis muestras.

Índice de adsorción de aceite, (ftalato de dibutilo)

El índice de adsorción de DBP de las muestras de negro de humo se midió según la norma ASTM D2414-06a.

Índice de yodo

El índice de yodo de las muestras de negro de humo se midió según la norma ASTM D1510-07.

Área superficial de nitrógeno (BET)

Norma ASTM D3037-93

Determinación del contenido de comonomero:

Determinación del contenido de comonomero polar (FTIR)

Contenido de comonomero de comonomeros polares

(1) Polímeros que contienen > 6% en peso de unidades comonoméricas polares

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de manera conocida basándose en la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Para la medición de FTIR, se preparó una película de 0,5-0,7 mm de espesor. Después del análisis con FTIR, se trazaron las líneas de base en el modo de absorbancia para los picos a analizar. El pico de absorbancia para el comonomero se normalizó con el pico de absorbancia de polietileno (por ejemplo, la altura del pico para acrilato de butilo o acrilato de etilo a 3.450 cm^{-1} se dividió por la altura del pico de polietileno a 2.020 cm^{-1}). El procedimiento de calibración por espectroscopía de RMN se llevó a cabo de la manera convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers, J. L. Koenig American Chemical Society, Washington DC, 1992. Para la determinación del contenido de acrilato de metilo, se preparó una muestra de película de 0,10 mm de espesor. Después del análisis, se restó la absorbancia máxima para el pico del acrilato de metilo a 3.455 cm^{-1} con el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm^{-1} ($A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2.475}$). Posteriormente, al pico máximo de absorbancia para el pico de polietileno a 2.660 cm^{-1} se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm^{-1} ($A_{2.660} - A_{2.475}$). La relación entre ($A_{\text{acrilato de metilo}} - A_{2.475}$) y ($A_{2.660} - A_{2.475}$) se calculó a continuación de la manera convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers, J. L. Koenig American Chemical Society, Washington DC, 1992, que se incorpora en el presente documento como referencia.

Para la determinación del contenido de metacrilato de glicidilo, se preparó una muestra de película de 0,10 mm de espesor. Después del análisis, se restó a la absorbancia máxima para el pico del metacrilato de glicidilo a 911 cm^{-1} el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm^{-1} ($A_{\text{metacrilato de glicidilo}} - A_{2.475}$). Posteriormente, al pico máximo de absorbancia para el pico de polietileno a 2.660 cm^{-1} se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a 2.475 cm^{-1} ($A_{2.660} - A_{2.475}$). La relación entre ($A_{\text{metacrilato de glicidilo}} - A_{2.475}$) y ($A_{2.660} - A_{2.475}$) se calculó después de la manera convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers, J. L. Koenig American Chemical Society, Washington DC, 1992, que se incorpora en el presente documento como referencia.

(2) Polímeros que contienen un 6% en peso o menos de unidades comonoméricas polares

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de manera conocida basándose en la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa. Para la medición de FT-IR, se preparó una película de 0,05 a 0,12 mm de espesor. Después del análisis con FT-IR en modo de absorbancia se dibujaron las líneas de base para los picos a analizar. A la máxima

absorbancia para el pico del comonomero (por ejemplo, para el acrilato de metilo a 1.164 cm^{-1} y el acrilato de butilo a 1.165 cm^{-1}) se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a 1.850 cm^{-1} ($A_{\text{comonomero}} - A_{1.850}$). Posteriormente, al máximo pico de absorbancia para el pico de polietileno a 2.660 cm^{-1} se le restó el valor de absorbancia para la línea de base a 1.850 cm^{-1} ($A_{2.660} - A_{1.850}$). Se calculó a continuación la relación entre ($A_{\text{comonomero}} - A_{1.850}$) y ($A_{2.660} - A_{1.850}$). El procedimiento de calibración por espectroscopía de RMN se realizó de forma convencional, tal como se describe en Spectroscopy of Polymers, J. L. Koenig American Chemical Society, Washington DC, 1992.

Cuantificación del contenido de comonomero por espectroscopía de RMN (polímero (C))

El contenido de comonomero del polímero (C) se determinó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa después de la asignación básica (por ejemplo, "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. J. Brandolini y D. D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. Nueva York que se incorpora el presente documento como referencia). Los parámetros experimentales se ajustaron para asegurar la medición de espectros cuantitativos para esta tarea específica (por ejemplo, "200 and more NMR Experiments: A Practical Course", S. Berger y S. Braun, 2004, Wiley-VCH, Weinheim, que se incorpora el presente documento como referencia). Las cantidades se calcularon utilizando relaciones corregidas simples de las integrales de señal de sitios representativos de una manera conocida en la técnica.

Alargamiento en caliente y deformación permanente en caliente

El alargamiento en caliente y la deformación permanente se determinan en probetas halterio preparadas según la norma ISO-527-2-5A. Las probetas halterio se tomaron mediante placas comprimidas ya reticuladas preparadas tal como se describe a continuación o de cables reticulados extruidos preparados tal como se describe a continuación en "(b) Producción de cables de ensayo". La muestra de cada ensayo se especifica en la parte experimental.

Las placas comprimidas se preparan de la siguiente manera: los gránulos de la composición de poliolefina de ensayo se moldearon por compresión utilizando las siguientes condiciones: en primer lugar, los gránulos se fundieron a 120°C a aproximadamente 20 bar durante 1 minuto. Posteriormente, la presión se aumentó a 200 bar y se mantuvo a la presión y la temperatura durante 6 minutos. A continuación, el material se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 200 bar. El espesor de la placa fue de alrededor de 1,8 mm.

A continuación, las placas se reticularon de la siguiente manera: las placas se moldearon por compresión a 300°C durante 3 minutos y 30 segundos a 20 bar. A continuación, las placas se enfriaron a temperatura ambiente a una velocidad de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 20 bar. Esto simula las condiciones en una línea de vulcanización de cable.

El alargamiento en caliente, así como la deformación permanente, se determinaron según la norma IEC 60811-2-1 en muestras halterio preparadas tal como se ha descrito anteriormente (ya sea a partir de las placas reticuladas mencionadas anteriormente o partir de la capa semiconductora exterior mencionada anteriormente pelada de una muestra de cable de ensayo preparado tal como se describe a continuación en "(b) Producción de cables de ensayo" y la naturaleza de la muestra se especifica en contexto. En el ensayo en caliente, una probeta halterio del material ensayado está equipada con un peso correspondiente a $20\text{ N}/\text{cm}^2$. Esta muestra se pone en un horno a 200°C y después de 15 minutos, se mide el alargamiento. Posteriormente, se elimina el peso y se deja que la muestra se relaje durante 5 minutos. Posteriormente, la muestra se saca del horno y se enfría a temperatura ambiente. Se determina la deformación permanente.

Resistividad volumétrica

La resistividad volumétrica del material semiconductor se mide en cables de polietileno reticulados según la norma ISO 3915 (1981). Las muestras de cable cortadas del cable de ensayo producido tienen una longitud de 13,5 cm y se acondicionan a 1 atm y $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante $5 \pm 0,5$ horas antes de la medición. La resistencia de la capa semiconductora exterior se mide utilizando un sistema de cuatro terminales que utiliza alambres de metal presionados contra la capa semiconductora. Para medir la resistencia de la capa semiconductora interior, es necesario cortar el cable en dos mitades, eliminando el conductor metálico. Se utiliza posteriormente la resistencia entre la pasta de plata conductora aplicada sobre los extremos de la muestra para determinar la resistividad volumétrica de la capa semiconductora interior. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a 90°C . El mismo procedimiento se utiliza para determinar la resistividad volumétrica de las composiciones que aún no se han reticulado.

Volatilidad de los subproductos

Las mediciones de análisis de termogravimetría se llevaron a cabo pasando de 25°C a 400°C ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

El instrumento de análisis de termogravimetría utilizado fue TGA Q5000 V 3.8 Build 256. Las muestras utilizadas fueron gránulos de la composición polimérica de ensayo, composiciones de la presente invención o composiciones de referencia, tal como se especifica en la parte experimental y se mezclaron como se describe a continuación en "2.

Materiales, (a) mezcla de las composiciones". Se pesó la cantidad de las muestras de gránulos de ensayo utilizadas entre 5 y 15 mg. A continuación, se hizo funcionar el instrumento utilizando el siguiente programa bajo nitrógeno:

La temperatura de inicio estuvo entre 30-40°C durante 10-30 minutos y, a continuación, aumentó a 10°C/min hasta 400°C. El peso perdido después del procedimiento de ensayo anterior fue la indicación de los volátiles.

2. Materiales

Los ingredientes dados a continuación se utilizaron para la preparación de las composiciones de poliolefina. Todas las cantidades se dan en porcentaje en peso.

(a) Mezcla de las composiciones

Los componentes de las composiciones fueron los de la composición de poliolefina bajo ensayo. Las composiciones de poliolefina de ensayo utilizadas en la presente parte experimental fueron composiciones de poliolefina de ejemplos de la presente invención y las composiciones de poliolefina de ejemplos de referencia, tal como se enumeran en las tablas a continuación.

La composición se mezcló en un mezclador Buss. En consecuencia, las operaciones de mezcla se realizaron en un mezclador Buss continuo de 46 mm. El o los componentes poliméricos a ensayo y el agente de reticulación y los aditivos, si los hubo, se cargaron a la primera tolva del mezclador. La temperatura en la primera tolva fue de 140-190°C. El negro de humo se cargó en la segunda tolva posterior y la mezcla se continuó a 170-190°C seguida de granulación.

(b) Producción de cables de ensayo

Los cables de ensayo se prepararon utilizando una configuración de extrusora denominada "1 más 2", en una extrusora Maillefer, suministrada por Maillefer. De este modo, la capa semiconductora interior se extruyó en primer lugar sobre el conductor en un cabezal extrusor separado y, a continuación, el aislamiento y la capa semiconductora exterior se extruyeron a la vez conjuntamente sobre el semiconductor interior en una cabezal extrusor doble. El husillo extrusor del semiconductor interior y exterior tenía un diámetro de 45 mm/24D y el husillo del aislamiento tenía un diámetro de 60 mm/24D.

Las composiciones utilizadas para las placas y cables de ensayo de la presente invención y de referencia se dan en las tablas a continuación.

En todos los cables de ensayo de la presente invención y de referencia, se utilizó la misma composición polimérica de polietileno que contiene negro de humo y peróxido como agente de reticulación, como la capa semiconductora interior de los cables de ensayo. La composición polimérica utilizada se vende con el nombre LE0595 (Densidad 1.135 kg/m³) suministrada por Borealis.

La misma composición polimérica de polietileno que contiene peróxido como agente de reticulación se utilizó en la capa de aislamiento de los cables de ensayo de la presente invención, excepto en la composición de aislamiento de la presente invención IE14 (tabla 5) y los cables de ensayo de referencia indicados en la tabla 2. La composición polimérica se vende con el nombre LE4201R (densidad (resina base) 922 kg/m³, índice de fluidez (190°C/2,16 kg) 2 g/10 min) suministrada por Borealis.

Las composiciones de la presente invención IE1-IE13 que contienen la carga conductora y la IE14 que no contiene carga conductora, así como las composiciones de referencia, se combinaron según el procedimiento descrito en "2. Materiales, (a) mezcla de las composiciones".

Los cables de la presente invención y de referencia de la tabla 2 se produjeron a una velocidad de 1,6 m/min en 2 zonas ("zona 1" y "zona 2") de 3 metros y, a continuación, el cable conformado se trató bajo nitrógeno en un tubo de vulcanización posterior con las siguientes temperaturas: "zona 1" 400°C y "zona 2" 375°C en las que se completó la reticulación de la capa semiconductora interior, la capa de aislamiento y la capa semiconductora exterior. Posteriormente, los cables se enfriaron a temperatura ambiente utilizando agua. Finalmente, los cables se almacenaron durante de 24 a 48 horas antes del análisis.

El cable de la presente invención de la tabla 5 se produjo tal como se ha descrito anteriormente para los cables de la tabla 2, excepto porque la temperatura en el tubo de vulcanización se desconectó para este caso y el cable se reticuló en un horno separado configurado entre 200-230°C.

Finalmente, todos los cables de ensayo se enfriaron a temperatura ambiente durante 1 hora y se almacenaron durante de 24 a 48 horas antes de los análisis.

Cada cable de ensayo tanto en la tabla 2 como en la 5 tenía las siguientes propiedades:

	Construcción de cable de ensayo
Diámetro conductor	50 mm ² Al
Capa semiconductora interior, espesor	0,8 ± 0,05 mm
Capa de aislamiento, espesor	5,5 ± 0,1 mm
Capa semiconductora exterior, espesor	1 ± 0,1 mm

Los detalles de los componentes utilizados para preparar las composiciones de poliolefina de la presente invención se dan a continuación.

5

Las materias primas utilizadas como componentes de las composiciones de polímeros de la presente invención estaban disponibles en el mercado o son convencionales y pueden ser producidas por un experto en la materia utilizando procedimientos convencionales bien documentados.

10 - Tafmer XM 5070MP, que es un copolímero de propileno/butileno comercial que tiene un MFR₂ (2,16 kg/230°C) de 7 g/10 min y un punto de fusión de 75°C. Suministrado por Mitsui.

15 - GMA: terpolímero de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo (GMA) convencional producido en un procedimiento a alta presión en un reactor de autoclave con un contenido de acrilato de metilo del 23,4% en peso y un contenido de metacrilato de glicidilo del 1% en peso, un MFR₂ (2,16 kg/190°C) de 50 g/10 min y un punto de fusión de 68,4°C. Para su preparación, se hace referencia a la parte de divulgación anterior, en la que la polimerización en el procedimiento en autoclave se describe en relación con el polímero de olefina (A).

20 - Lotader AX8920, que es un terpolímero de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo que tiene un contenido de acrilato de metilo del 28% en peso y un contenido de metacrilato de glicidilo del 1% en peso, un MFR₂ (2,16 kg/190°C) de 6 g/10 min, una densidad de 950 kg/m³ y un punto de fusión de 63°C. Suministrado por Arkema.

25 - Lotader AX8900, que es un terpolímero de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo que tiene un contenido de acrilato de metilo del 24% en peso y un contenido de metacrilato de glicidilo del 8% en peso, un MFR₂ (2,16 kg/190°C) de 6 g/10 min, una densidad de 950 kg/m³ y un punto de fusión de 60°C. Suministrado por Arkema.

30 - Lotader AX 8840 que es un polímero aleatorio de etileno-metacrilato de glicidilo que tiene un contenido de metacrilato de glicidilo del 8% en peso, un MFR₂ (2,16 kg/190°C) de 5 g/10 min, una densidad de 940 kg/m³ y un punto de fusión de 106°C. Suministrado por Arkema.

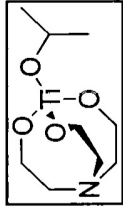
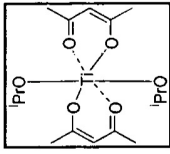
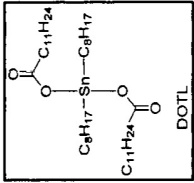
- Perbunan 3435 suministrado por Lanxess que es caucho de nitrilo con un contenido de acrilonitrilo del 34% y viscosidad Mooney (ML (1+4) 100°C) es 35

35 - Negro de humo de horno convencional N550 que está disponible en el mercado (N550 es una clasificación de negro de humo según norma ASTM D1765-D), que tiene las siguientes propiedades:

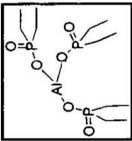
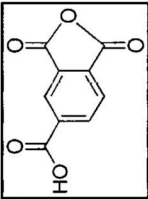
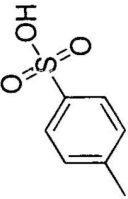
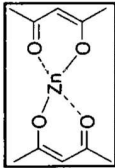
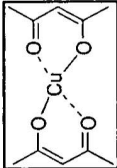
Índice de adsorción de aceite (ml/100 g)	Índice de yodo (mg/g)
norma ASTM D2414-06A	norma ASTM D1510-07
115-127	10-80

40 - TMQ es trimetilquinona (No. CAS 935-92-2)
 - Estearato de cinc como ayuda de proceso
 - POX que es un peróxido convencional,
 - Tyzor TE que es isopropanolato de trietanolamina titanio (número CAS 74665-17-1) suministrado por DuPont
 - TYZOR NBZ que es tetrabutanolato de circonio (número CAS 1071-76-7) suministrado por DuPont
 - Exolit OP1230 que es tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8) suministrado por Clariant
 - Diestearato de aluminio (número CAS 300-92-5)
 45 - Dilaurato de dioctilestaño (número CAS 3648-18-81)
 - Diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio (número CAS 17927-72-9)
 - Aradur 3380-1 anhídrido (1,2,4-bencenotricarboxílico) (número CAS 552-30-7) distribuido por Huntsman
 - Ácido p-toluenosulfónico (número CAS 6192-52-5)
 - Hidrato de acetilacetato de cinc (II) (número CAS 108503-47-5)
 50 - Acetilacetato de cobre (II) (número CAS 13395-16-9)

Tabla 1. Parámetros de reticulación para placas reticuladas, IE1 IE10 = ejemplo de la presente invención, Refer 1 = ejemplo de referencia

	Estructura del agente de reticulación	Tipo de agente de reticulación	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8	IE9	IE10	Refer 1
Basado en la cantidad total de la composición, %p													
GMA			55,6	55,4	55,6	55,4	54,9		54,9	54,9	54,9	48,8	
PERBUNAN 3435												10	
TAFMER XM5070			5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
N-550			38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	
TMQ			0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	
Lotader AX8900								54,9					
POX													0,9
ESTEARATO DE CINC												1,8	
Tyzor TE		Ácido de Lewis (Ti)	0,3									0,3	
Diisopropóxido bis(acetilacetionato) de titanio		Ácido de Lewis (Ti)		0,5									
Dilaurato de dioctilestaño		Ácido de Lewis (Sn)			0,3								

(continuación)

	Estructura del agente de reticulación	Tipo de agente de reticulación	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	IE7	IE8	IE9	IE10	Refer 1
Basado en la cantidad total de la composición, %p													
Exolit OP1230		Ácido de Lewis (Al)				0,5							
Aradur 3380-1		Anhídrido e					1						
Ácido p-toluenosulfónico		Ácido de Bronsted						1					
Hidrato de acetilacetionato de cinc (II)		Ácido de Lewis (Zn)							1				
Acetilacetionato de cobre (II)		Ácido de Lewis (Cu)								1			
1,7-diaminoheptano		Amina									1		

(continuación)

parámetros de reticulación medidos a partir de placas de ensayo reticuladas																			
Alargamiento en caliente [%]																			
			7	18	11	17	25	5	26	27	13	14	26						
Deformación permanente en caliente [%]																			
			0	0	0	0	3	0	4	5	0	1	0						

La tabla 1 muestra que la utilización del agente de reticulación de la presente invención (ejemplos de la presente invención) en lugar de un agente de reticulación de peróxido (ejemplos de referencia) proporciona propiedades de reticulación, como mínimo, comparables o incluso mejoradas. Además, los parámetros de reticulación de los ejemplos de la presente invención están dentro de las especificaciones dadas por las normas: IEC 60502-2) 2005; CENELEC HD 620 2007 y ANSI/ICEA CS6-96. Los parámetros de reticulación se obtuvieron en placas preparadas tal como se ha descrito anteriormente para el procedimiento de "Alargamiento en caliente y deformación permanente en caliente" en "Procedimientos de determinación".

- 10 **Tabla 2.** Parámetros para el material de la capa semiconductora reticulada de cables de ensayo de 20 kV. Los materiales semiconductores y de aislamiento interiores, así como la producción de los cables, se describen anteriormente en 2. Materiales, (b), producción de cables de ensayo

	IE1	IE11	IE10	Refer 1	Refer 2 IE1 sin agente de reticulación
	%p	%p	%p	%p	%p
GMA	55,6	60,6	48,8		55,9
TAFMER XM5070	5				5
N-550	38,5	38,5	38,5		38,5
TMQ	0,6	0,6	0,6		0,6
Tyzor TE	0,3	0,3	0,3		-
POX				0,9	
PERBUNAN 3435			10		
ESTEARATO DE CINC			1,8		
Suma de la capa semiconductora exterior	100	100	100		100
Propiedades del cable					
Parámetros de reticulació					
Alargamiento en caliente [%]	17	20		25,9	Broke
Deformación permanente [%]	1	0		0	n/a
Parámetros semiconductores					
VR semiconductora [ohm*cm] a temperatura ambiente	<1000	<1000		<1000	<1000
parámetros de desprendimiento					
Fuerza de desprendimiento a 90°	1,3	1,9	1,5	3,6	1,8

- 15 En la tabla 2, las composiciones de la presente invención y de referencia se utilizaron para hacer que la capa semiconductora exterior de los cables de ensayo de 20 KV fuera exactamente la misma que en la tabla 1. La referencia 2 es IE1, pero no contiene ningún agente de reticulación. Las composiciones de la presente invención y de referencia (también Refer 2, sin agente de reticulación) se sometieron todas a las condiciones de reticulación descritas anteriormente para "(b) Producción de cables de ensayo, en los Procedimientos de determinación".

- 20 Los ejemplos muestran que la capa semiconductora exterior de los ejemplos de la presente invención se reticuló completamente y cumplió los requisitos de las normas. Además, IE11 muestra las buenas propiedades de reticulación, también en ausencia de componente polimérico (C) (Tafmer) o componente (D) (Perbunan). La referencia 2 no muestra actividad de reticulación, lo que significa que es necesario un catalizador o agente de reticulación para que se produzca la reacción de reticulación. Además, todos los cables en la tabla 2 tienen propiedades semiconductoras que se muestran como propiedad de resistividad volumétrica (VR).

- 25 Además, las fuerzas de desprendimiento medidas para los ejemplos semiconductores de la presente invención reticulados sin peróxido muestran parámetros de capacidad de desprendimiento mucho mejores que la referencia semiconductora reticulada con peróxido (referencia 1).

30

Tabla 3 Parámetros de volátiles para las composiciones de semiconductor exteriores

	IE12	IE13	Refer1
	%p	%p	%p
LOTADER AX8900	55,6		
LOTADER AX8920		55,6	
N-550	38,5	38,5	
Tyzor TE	0,3	0,3	-
TAFMER XM5070	5	5	
TMQ	0,6	0,6	
POX			0,9
Volatilidad de subproductos			
Peso del análisis termogravimétrico (TGA) (%)	96,3	97,2	85,1

Tal como se puede observar en la tabla 3, las composiciones semiconductoras exteriores de los ejemplos de la presente invención (IE) muestran una termoestabilidad claramente mejor que la composición semiconductor exterior reticulada con peróxidos refer 1, que se demuestra por cantidades menores de volátiles de IE medidos por análisis termogravimétrico (TGA) como se ha descrito anteriormente para "Volatilidad de subproductos" en "Procedimientos de determinación".

La tabla 4 y la tabla 5 siguientes muestran que las composiciones de poliolefina de la presente invención que comprenden un agente de reticulación epoxídico (B) o (B1), pero sin negro de humo, también se pueden utilizar en una capa de un cable. Adicionalmente, la composición de poliolefina de la presente invención sin negro de humo se puede utilizar en una capa de aislamiento de un cable. Además, dicha capa de aislamiento se puede combinar con una o más capas semiconductoras de cable que contienen una composición de poliolefina de la presente invención, véase la tabla 5. Los parámetros de reticulación en la tabla 5 siguiente muestran que el cable de ensayo de la presente invención está completamente reticulado también cuando la capa semiconductor exterior y, además el aislamiento, comprenden el sistema de reticulación epoxídico de la presente invención.

Tabla 4: Placa de ensayo de la composición de aislamiento (sin negro de humo)

	IE14
Lotader AX 8840	94,5
Aradur 3380-1 (anhídrido)	5,5
Parámetros de reticulación	
Alargamiento en caliente [%]	21
Deformación permanente [%]	0

Tabla 5 Ejemplo de cable de la presente invención.

Cable	Cable de la presente invención
Composición semiconductor exterior	IE1
GMA	55,6
TAFMER XM5070	5
N-550	38,5
TMQ	0,6
Tyzor TE (ácido de Lewis)	0,3

(continuación)

Parámetros de reticulación	
Alargamiento en caliente [%]	19
Deformación permanente [%]	1
Composición de aislamiento	IE14
Lotader AX 8840	94,5
Aradur 3380-1 (anhídrido)	5,5
Parámetros de reticulación	
Alargamiento en caliente [%]	69
Deformación permanente [%]	0

REIVINDICACIONES

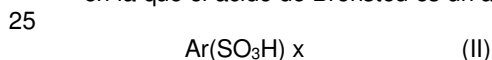
1. Composición de poliolefina semiconductor que comprende,

- 5 - un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;
 - una carga conductora; y
 - como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se selecciona entre

- 10 (i) ácidos de Lewis,
 (ii) ácidos de Brønsted diferentes de ácidos carboxílicos; o
 (iii) cualquier mezcla de los mismos;

15 en la que los ácidos de Lewis se seleccionan entre isopropanolato de trietanolamina titanio (número CAS 74665-17-1), tetrabutanolato de circonio (número CAS 1071-76-7), tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8), diestearato de aluminio (número CAS 300-92-5), dilaurato de dioctilestano (número CAS 3648-18-81), monoisopropanolato triestearato de titanio, hidrato de acetilacetato de cinc (II) (número CAS 108503-47-5), acetilacetato de cobre (II) (número CAS: 13395-16-9), diisopropanolato diacetilacetato de titanio (número CAS: 27858-32-8), butóxido de titanio (IV) (número CAS 5593-70-4), diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio (número CAS 17927-72-9), isopropóxido de titanio (IV) (número CAS 546-68-9); ortotitanato de tetraquis(2-etilhexilo) (número CAS 1070-10-6), tetraquis(trietanolaminato) de circonio (IV) (número CAS 101033-44-7), estearato de cinc (número CAS 557-05-1), complejo de etilamina trifluoruro de boro (número CAS 75-23-0); y

25 en la que el ácido de Brønsted es un ácido sulfónico orgánico aromático que comprende el elemento estructural:



en el que

- 30 Ar es un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido y, si está sustituido, preferentemente entonces lo está con, como mínimo, un grupo hidrocarbilo de hasta 50 átomos de carbono, y x es, como mínimo, 1, o un precursor del ácido sulfónico de fórmula (II) que incluye un anhídrido de ácido del mismo o un ácido sulfónico de fórmula (II) que se ha dotado con uno o más grupos protectores hidrolizables, por ejemplo, un grupo acetilo que es eliminable mediante hidrólisis.

35 2. Composición de poliolefina semiconductor, según la reivindicación 1, en la que el ácido de Lewis se selecciona entre isopropanolato de trietanolamina titanio (número CAS 74665-17-1); tris(dietilfosfinato) de aluminio (número CAS 225789-38-8); diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio (número CAS 17927-72-9); dilaurato de dioctilestano (número CAS 3648-18-81); hidrato de acetilacetato de cinc (II) (número CAS 108503-47-5) y acetilacetato de cobre (II) (número CAS 13395-16-9).

40 3. Composición de poliolefina semiconductor, según la reivindicación 2, en la que el ácido de Lewis es isopropanolato de trietanolamina titanio (número CAS 74665-17-1).

45 4. Composición de poliolefina semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de olefina (A) es un copolímero de etileno con, como mínimo, unidades comonoméricas que contienen grupos epoxi y, opcionalmente, con otro u otros comonomeros diferentes a las unidades monoméricas que contienen grupos epoxi, otro comonomero que es, preferentemente, un comonomero polar diferente de las unidades monoméricas que contienen grupos epoxi, más preferentemente, una unidad comonomérica que contiene un grupo acrilato o acetato, más preferentemente, el polímero de olefina (A) se selecciona entre un copolímero de etileno con unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo o un copolímero de etileno con unidades comonoméricas polares seleccionadas entre unidades comonoméricas de (met)acrilato de alquilo o de acetato de vinilo y unidades comonoméricas de metacrilato de glicidilo.

55 5. Composición de poliolefina semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de unidades monoméricas que contienen grupos epoxi es del 0,1 al 10% en peso, basado en la cantidad de polímero de olefina (A).

60 6. Composición de poliolefina semiconductor, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además

un polímero (C) que es un homopolímero o copolímero de alfa-olefina que comprende

- 65 - unidades monoméricas de alfa-olefina (Q) seleccionadas entre una alfa-olefina de C_2 a C_{10} y
 - unidades monoméricas (R) seleccionadas entre una o más alfa-olefinas diferentes de (Q); o

un elastómero (D); o

cualquier mezcla de los mismos.

5 7. Composición de poliolefina semiconductora, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de carga conductora es del 10 al 50% en peso, basado en la cantidad total de la composición de poliolefina, en la que, preferentemente, la carga conductora es negro de humo.

10 8. Composición de poliolefina semiconductora, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de poliolefina semiconductora se ha sometido a condiciones en las que se ha producido la reticulación de los grupos epoxi por el agente de reticulación (B).

15 9. Artículo que comprende la composición de poliolefina, tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores.

10. Artículo, según la reivindicación 9, que es un cable seleccionado entre

20 ■ un cable (CAB_A) que comprende un conductor rodeado por, como mínimo, una capa semiconductora, en el que la capa semiconductora comprende la composición de poliolefina semiconductora que comprende,

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;
- una carga conductora; y
- como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se
25 selecciona entre

- (i) ácidos de Lewis,
- (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos;
- (iii) o cualquier mezcla de los mismos,

30 tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores; o

35 ■ un cable de alimentación (CAB_B) que comprende un conductor rodeado por, como mínimo, una capa semiconductora interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductora exterior, en ese orden, en el que, como mínimo, la capa semiconductora exterior comprende la composición semiconductora de poliolefina que comprende

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;
- una carga conductora; y
40 - como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se selecciona entre

- (i) ácidos de Lewis,
- (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos; o
- 45 (iii) cualquier mezcla de los mismos,

tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores.

50 11. Procedimiento para producir

- un cable (CAB_A) que comprende un conductor rodeado por, como mínimo, una capa semiconductora, tal como se ha definido en la reivindicación 10, en el que el procedimiento comprende las etapas de

55 (a1) proporcionar y mezclar una composición de poliolefina, que comprende

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;
- una carga conductora; y
- como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se
60 selecciona entre

- (i) ácidos de Lewis,
- (ii) ácidos de Brönsted diferentes de ácidos carboxílicos; o
- 65 (iii) cualquier mezcla de los mismos,

tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores;

(b1) aplicar una mezcla en estado fundido de la composición polimérica obtenida de la etapa (a1), sobre un conductor para formar, como mínimo, una capa semiconductora; y
(c1) reticular la, como mínimo, una capa semiconductora en presencia del agente de reticulación (B);

5 o

- un cable de alimentación (CAB_B), que comprende un conductor rodeado por, como mínimo, una capa semiconductora interior, una capa de aislamiento y una capa semiconductora exterior, en ese orden, tal como se ha definido en la reivindicación 10, en el que el procedimiento comprende las etapas de

10

(a1)

- proporcionar y mezclar una primera composición semiconductora que comprende un polímero y una carga conductora para la capa semiconductora interior,
- proporcionar y mezclar una composición polimérica para la capa de aislamiento,
- proporcionar y mezclar una segunda composición semiconductora que comprende un polímero y una carga conductora para la capa semiconductora exterior;

15

(b1)

- aplicar sobre un conductor,
- una mezcla en estado fundido de la primera composición semiconductora obtenida de la etapa (a1) para formar la capa semiconductora interior,
- una mezcla en estado fundido de composición polimérica obtenida de la etapa (a1) para formar la capa de aislamiento, y
- una mezcla en estado fundido de la segunda composición semiconductora obtenida de la etapa (a1) para formar la capa semiconductora exterior,

20

25

en la que, como mínimo, la segunda composición semiconductora de la capa semiconductora exterior obtenida comprende una composición de poliolefina que comprende

30

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;
- una carga conductora; y
- como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se selecciona entre

35

- (i) ácidos de Lewis,
- (ii) ácidos de Brønsted diferentes de ácidos carboxílicos; o
- (iii) cualquier mezcla de los mismos,

40

tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores;

(c1) reticular, como mínimo, la capa semiconductora exterior en presencia del agente de reticulación (B) y en condiciones de reticulación.

45

12. Utilización de una composición de poliolefina semiconductora que comprende

- un polímero de olefina (A) que comprende grupos epoxi;
- una carga conductora, preferentemente negro de humo; y
- como mínimo, un agente de reticulación (B) que acelera la reacción de reticulación de los grupos epoxi y que se selecciona entre

50

- (i) ácidos de Lewis,
- (ii) ácidos de Brønsted diferentes de ácidos carboxílicos;
- (iii) o cualquier mezcla de los mismos,

55

tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores, para la producción de una capa semiconductora de un cable.