



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 181**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/01** (2006.01)  
**C08K 5/14** (2006.01)  
**C08L 23/02** (2006.01)  
**C08L 23/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05004359 .5**  
96 Fecha de presentación : **28.02.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1695996**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **Composición polimérica retardante de la combustión.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.02.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.02.2009**

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**  
**P.O. Box 330**  
**06101 Porvoo, FI**

72 Inventor/es: **Boström, Jan-Ove;**  
**Nylander, Perry;**  
**Nilsson, Ulf;**  
**Lindbom, Lena;**  
**Dammert, Ruth;**  
**Smedberg, Annika;**  
**Broman, Claes;**  
**Gustafsson, Bill y**  
**Hampton, Nigel**

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 311 181 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 polimérica retardante de la combustión.

5 La presente invención se refiere a composiciones poliméricas que experimentan combustión de grado bajo durante la extrusión. Además, se refiere a artículos, en particular, artículos multicapa, tales como cables eléctricos, que comprenden dichas composiciones poliméricas.

10 En general, el grado de insaturación de las poliolefinas depende de las condiciones específicas seleccionadas para el proceso de polimerización. Esto es cierto para condiciones de presión elevada, así como de presión baja. Si se produce, por ejemplo, polietileno mediante polimerización radical (denominado polietileno de baja densidad LDPE), normalmente el número de dobles enlaces en el polímero es bastante bajo. Sin embargo, en muchas situaciones, es deseable utilizar polímeros que tengan un grado superior de insaturación, que puede servir para introducir grupos funcionales dentro de la molécula polimérica o para conseguir la reticulación del polímero.

15 La reticulación de las poliolefinas, tales como el polietileno, es relevante para muchas aplicaciones, tales como la extrusión (por ejemplo, de tubos, materiales aislantes de cables o cubiertas de cables), el moldeo por soplado o el moldeo rotacional. En particular, en la tecnología de los cables, la reticulación tiene un interés especial, dado que se puede mejorar la resistencia a la deformación del cable a una temperatura elevada.

20 En la Patente WO 93/08222, se preparó un polietileno de baja densidad (LDPE) insaturado con unas propiedades de reticulación mejoradas mediante polimerización radical a presión elevada del etileno y un tipo específico de comonomeros poliinsaturados. La cantidad aumentada de insaturación del copolímero de LDPE aumenta la actividad de la reticulación cuando se combina con un agente de reticulación.

25 Tal como se ha indicado anteriormente, las poliolefinas reticulables son de interés para la aplicación de capas de recubrimiento sobre cables eléctricos mediante extrusión. En un proceso de extrusión de este tipo de un cable eléctrico, el conductor metálico se recubre, generalmente, en primer lugar, con una capa semiconductor, seguida de una capa aislante y otra capa semiconductor. Normalmente, estas capas están reticuladas y, normalmente, están hechas de homopolímeros de etileno y/o copolímeros de etileno reticulados.

30 Se puede producir la reticulación añadiendo agentes formadores de radicales libres, tales como peróxidos, al material polimérico, antes de la extrusión o durante la misma. El agente formador de radicales libres, preferentemente, debería permanecer estable durante la extrusión llevada a cabo a una temperatura suficientemente baja para minimizar la descomposición anticipada del peróxido, pero suficientemente alta para obtener una fusión y homogeneización adecuadas. Además, el agente de reticulación debería descomponer en una posterior etapa de reticulación a temperatura elevada. Por ejemplo, si una cantidad significativa de peróxido ya se descompone en la extrusora, iniciando de este modo la reticulación prematura, esto dará como resultado la formación de la denominada "quemadura", es decir, inhomogeneidad, irregularidad superficial y posible decoloración en las diferentes capas del cable resultante. De este modo, se debe evitar cualquier descomposición significativa de agentes formadores de radicales libres durante la extrusión. Por el contrario, el tratamiento térmico a la temperatura elevada de la capa de poliolefina extruída debería dar como resultado una velocidad de reticulación elevada y una eficacia de reticulación elevada.

35 40 En las Patentes EP-A-0453204 y EP-A-0475561 se añade 2,4-difenil-4-metil-1-penteno a composiciones poliméricas para eliminar la formación de quemaduras. Estas aplicaciones no se refieren a poliolefinas insaturadas.

45 Además, durante la etapa de reticulación, se pueden generar subproductos debido a la descomposición de los agentes de reticulación. La mayor parte de los subproductos se acumulan dentro del cable y la fracción volátil de los mismos se tiene que eliminar en la denominada etapa de desgasificación. Cuantos más subproductos se generan, más largo es el tiempo de desgasificación y/o más alta es la temperatura de desgasificación. Sin embargo, serían preferentes condiciones de desgasificación moderadas. Condiciones de desgasificación más moderadas también reducirían el riesgo de daños en los cables durante la etapa de desgasificación.

50 Un objetivo de la presente invención es dar a conocer una composición de poliolefina que tiene una combustión de grado bajo durante la extrusión pero propiedades de reticulación mejoradas si se vulcaniza después de la extrusión. En particular, un objetivo es aumentar la velocidad de reticulación y/o reducir la cantidad de agente de reticulación sin que se afecte negativamente al comportamiento de combustión. Además, un objetivo es dar a conocer artículos poliméricos reticulados que se puedan desgasificar en un tiempo de desgasificación reducido y/o bajo condiciones de desgasificación moderadas, en particular, una temperatura de desgasificación más baja.

55 60 Estos objetivos se consiguen mediante las composiciones poliméricas y los procesos que se definen en las reivindicaciones.

La composición polimérica reticulable según la presente invención comprende

65 (i) una poliolefina insaturada que tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, como mínimo, de 0,1,

(ii) como mínimo, un retardante de combustión, y

## ES 2 311 181 T3

(iii) como mínimo, un agente de reticulación.

En el contexto de la presente invención, el término “cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono” hace referencia a aquellos dobles enlaces que se originan a partir de grupos vinilo, grupos vinilideno y grupos *trans*-vinileno. La cantidad de cada tipo de doble enlace se mide tal como se indica en la parte experimental.

La incorporación de la cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono según la presente invención dentro del componente de poliolefina permite conseguir propiedades de reticulación mejoradas.

En una realización preferente, la cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono es, como mínimo, de 0,15/1000 átomos de carbono. En otras realizaciones preferentes, la cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono es, como mínimo, de 0,20, como mínimo, 0,25, como mínimo, 0,30, como mínimo, 0,35, como mínimo 0,40, como mínimo, 0,45, como mínimo 0,50, como mínimo, 0,55, como mínimo, 0,60, como mínimo, 0,65, como mínimo, 0,70, como mínimo, 0,75 o, como mínimo, 0,80/1000 átomos de carbono.

La cantidad total de grupos vinilo es, preferentemente, como mínimo, de 0,04/1000 átomos de carbono. En otras realizaciones preferentes es, como mínimo, de 0,08, como mínimo, 0,10, como mínimo, 0,15, como mínimo, 0,20, como mínimo 0,25, como mínimo, 0,30, como mínimo 0,35, como mínimo, 0,40, como mínimo, 0,45, como mínimo, 0,50, como mínimo, 0,55, como mínimo, 0,60, como mínimo, 0,65, como mínimo, 0,70, como mínimo, 0,75 o, como mínimo, 0,80 grupos vinilo/1000 átomos de carbono. Por supuesto, dado que un grupo vinilo es un tipo específico de doble enlace carbono-carbono, la cantidad total de grupos vinilo para una poliolefina insaturada determinada no supera su cantidad total de dobles enlaces.

Se pueden diferenciar dos tipos de grupos vinilo. Un tipo de grupo vinilo se genera mediante el proceso de polimerización (por ejemplo, a través de una reacción de escisión  $\beta$  de un radical secundario) o es resultado de la utilización de agentes de transferencia de cadena que introducen grupos vinilo. Otro tipo de grupo vinilo puede originarse a partir de un comonomero poliinsaturado utilizado para la preparación de la poliolefina insaturada, tal como se describirá a continuación con mayor detalle.

Preferentemente, la cantidad de grupos vinilo que se originan a partir del comonomero poliinsaturado es, como mínimo, de 0,03/1000 átomos de carbono. En otras realizaciones preferentes, la cantidad de grupos vinilo que se originan a partir del comonomero poliinsaturado es, como mínimo, de 0,06, como mínimo, 0,09, como mínimo, 0,12, como mínimo, 0,15, como mínimo 0,18, como mínimo, 0,21, como mínimo 0,25, como mínimo, 0,30, como mínimo, 0,35 o, como mínimo, 0,40/1000 átomos de carbono.

Además de los grupos vinilo que se originan a partir del comonomero poliinsaturado, la cantidad total de grupos vinilo puede comprender, adicionalmente, grupos vinilo que se originan a partir de un agente de transferencia de cadena que introduce grupos vinilo, tales como propileno.

Las poliolefinas insaturadas preferentes de la presente invención pueden tener densidades superiores a 0,860, 0,880, 0,900, 0,910, 0,915, 0,917 ó 0,920 g/cm<sup>3</sup>.

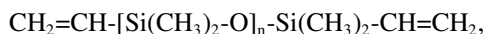
La poliolefina puede ser unimodal o multimodal, por ejemplo, bimodal.

En la presente invención, la poliolefina insaturada es, preferentemente, un polietileno insaturado o un polipropileno insaturado. Más preferentemente, la poliolefina insaturada es un polietileno insaturado. Es preferente un polietileno insaturado de baja densidad. En una realización preferente, el polietileno insaturado contiene, como mínimo, el 60% en peso de unidades de monómero de etileno. En otras realizaciones preferentes, el polietileno insaturado contiene, como mínimo, el 70% en peso, como mínimo, el 80% en peso o, como mínimo, el 90% en peso de unidades de monómero de etileno.

Preferentemente, la poliolefina insaturada se prepara mediante la copolimerización, como mínimo, de un monómero de olefina, como mínimo, con un comonomero poliinsaturado. En una realización preferente, el comonomero poliinsaturado comprende una cadena carbonatada lineal, como mínimo, con 8 átomos de carbono y, como mínimo, 4 átomos de carbono entre los dobles enlaces no conjugados, de los cuales, como mínimo uno es terminal.

El etileno y el propileno son monómeros de olefina preferentes. Lo más preferente es que como monómero de olefina se utilice etileno. Como comonomero, es preferente un compuesto de dieno, por ejemplo, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, o mezclas de los mismos. Además, se pueden mencionar dienos, tales como 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno o mezclas de los mismos.

También se pueden utilizar siloxanos con la siguiente fórmula:



en la que  $n=1$  o superior

## ES 2 311 181 T3

como comonomero poliinsaturado. Como ejemplo, se pueden mencionar los divinilsiloxanos, por ejemplo,  $\alpha,\omega$ -divinilsiloxano.

Además del comonomero poliinsaturado, se pueden utilizar opcionalmente comonomeros adicionales. Dichos comonomeros opcionales se seleccionan de alfa olefinas  $C_3$ - $C_{20}$ , tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-noneno, comonomeros polares, tales como acrilatos, metacrilatos o acetatos.

Como ejemplo, la composición polimérica reticulable puede contener pequeñas cantidades de una o más unidades de comonomero polares, tales como 1-100 micromol, 2-80 micromol y 5-60 micromol de unidades de comonomero polares por gramo de poliolefina insaturada.

La poliolefina insaturada se puede producir mediante cualquier proceso de polimerización convencional. Preferentemente, se produce mediante polimerización radical, tal como polimerización radical a presión elevada. La polimerización a presión elevada se puede realizar en un reactor tubular o un reactor autoclave. Preferentemente, es un reactor tubular. En la Patente WO93/08222, la cual se incorpora en la presente invención como referencia, se dan detalles adicionales acerca de la polimerización radical a presión elevada. Sin embargo, la poliolefina insaturada también se puede preparar mediante otros tipos de procesos de polimerización, tales como polimerización de coordinación, por ejemplo, en un proceso a baja presión utilizando cualquier tipo de catalizador de polimerización soportado o no soportado. Como ejemplos, sistemas de catalizadores con sitio dual que incluyen sitios múltiples y con sitio único, tales como Ziegler-Natta, cromo, metalocenos de compuestos de metales de transición, no metalocenos de metales de transición tardíos, perteneciendo dichos compuestos de metales de transición y de transición tardíos al grupo 3-10 de la tabla periódica (IUPAC 1989). Los procesos de polimerización de coordinación y los catalizadores mencionados se conocen bien en el sector y pueden estar disponibles comercialmente o se pueden producir según la bibliografía conocida.

La composición polimérica reticulable según la presente invención también comprende un agente de reticulación. En el contexto de la presente invención, un agente de reticulación se define como cualquier compuesto capaz de generar radicales que pueden iniciar una reacción de reticulación. Preferentemente, el agente de reticulación contiene, como mínimo, un enlace -O-O- o, como mínimo, un enlace -N=N-. Más preferentemente, el agente de reticulación es un peróxido conocido en el sector.

El agente de reticulación, por ejemplo, un peróxido, se añade preferentemente en una cantidad del 0,1-3,0% en peso, más preferentemente, del 0,15-2,6% en peso, la más preferente, del 0,2-2,2% en peso, en base al peso de la composición polimérica reticulable.

Como peróxidos utilizados para la reticulación, se pueden mencionar los siguientes compuestos: di-tert-amilperóxido, 2,5-di(tert-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino, 2,5-di(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, tert-butilcumilperóxido, di(tert-butil)peróxido, dicumilperóxido, di(tert-butilperoxiisopropil)benzeno, butil-4,4-bis(tert-butilperoxi)valerato, 1,1-bis(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, tert-butilperoxibenzoato, dibenzoilperóxido.

Preferentemente, el peróxido se selecciona de 2,5-di(tert-butilperoxi)-2,5-dimetil-hexano, di(tert-butilperoxi-isopropil)benzeno, dicumilperóxido, tert-butilcumilperóxido, di(tert-butil)peróxido, o mezclas de los mismos. Más preferentemente, el peróxido es dicumilperóxido.

La composición polimérica reticulable según la presente invención comprende adicionalmente un retardante de combustión. En el contexto de la presente invención, un "retardante de combustión" se define como un compuesto que reduce la formación de quemaduras durante la extrusión de una composición polimérica si se compara con la misma composición polimérica extruída sin dicho compuesto. Además de las propiedades retardantes de combustión, el retardante de combustión puede dar como resultado, simultáneamente, efectos adicionales, tales como potenciación, es decir, aumento del rendimiento de la reticulación.

Preferentemente, el retardante de combustión se selecciona de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno sustituido o sin sustituir, derivados de quinona, derivados de hidroquinona, ésteres y éteres que contienen vinilo monofuncional, o mezclas de los mismos. Más preferentemente, el retardante de combustión se selecciona de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno sustituido o sin sustituir, o mezclas de los mismos. Más preferentemente, el retardante de combustión es 2,4-difenil-4-metil-1-penteno.

Preferentemente, la cantidad de retardante de combustión se encuentra en el intervalo del 0,005 al 1,0% en peso, más preferentemente dentro del intervalo del 0,01 al 0,8% en peso, en base al peso de la composición de poliolefina reticulable. Otros intervalos preferentes son del 0,03 al 0,75% en peso, del 0,05 al 0,70% en peso y del 0,07 al 0,50% en peso, en base al peso de la composición de poliolefina reticulable.

Dado que el componente de poliolefina insaturado de la presente invención se facilita con una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, como mínimo, de 0,1, es más reactivo en comparación con un material sin dobles enlaces. Por lo tanto, se podría suponer que el material polimérico insaturado tiene más tendencia a la combustión. Sin embargo, con la composición de poliolefina reticulable de la presente invención es inesperadamente posible mantener las buenas propiedades de reticulación en la etapa de vulcanización y una resistencia mejorada a la combustión, aunque la composición tiene una reactividad aumentada.

## ES 2 311 181 T3

La composición polimérica puede contener aditivos adicionales, tales como antioxidantes, estabilizantes, coadyuvantes de procesado y/o potenciadores de reticulación. Como antioxidantes, se pueden mencionar fenoles impedidos o semiimpedidos estéricamente, aminas aromáticas, aminas alifáticas impedidas estéricamente, fosfatos orgánicos, tio compuestos y mezclas de los mismos. Entre los potenciadores de reticulación típicos se pueden incluir compuestos que tienen un grupo alilo, por ejemplo, trialilcianurato, trialilisocianurato, y di-, tri- o tetra-acrilatos. Como aditivos adicionales, se pueden mencionar aditivos retardantes de llama, captadores de ácidos, cargas inorgánicas y estabilizantes de voltaje.

Si se utiliza un antioxidante, opcionalmente una mezcla de dos o más antioxidantes, la cantidad añadida puede oscilar del 0,005 al 2,5% en peso, en base al peso de la poliolefina insaturada. Si la poliolefina insaturada es un polietileno insaturado, el antioxidante o los antioxidantes se añaden, preferentemente, en una cantidad del 0,005 al 0,8% en peso, más preferentemente, del 0,01 al 0,60% en peso, incluso más preferentemente, del 0,05 al 0,50% en peso, en base al peso del polietileno insaturado. Si la poliolefina insaturada es un polipropileno insaturado, el antioxidante o los antioxidantes se añaden, preferentemente, en una cantidad del 0,005 al 2% en peso, más preferentemente, del 0,01 al 1,5% en peso, incluso más preferentemente, del 0,05 al 1% en peso, en base al peso de polipropileno insaturado.

Pueden estar presentes aditivos adicionales en una cantidad del 0,005 al 3% en peso, más preferentemente, del 0,005 al 2% en peso. Se pueden añadir aditivos retardantes de llama y cargas inorgánicas en cantidades superiores.

A partir de la composición polimérica reticulable descrita anteriormente, se puede preparar una composición reticulada mediante el tratamiento bajo condiciones de reticulación, aumentando, de este modo, el nivel de reticulación. La reticulación se puede realizar mediante el tratamiento a una temperatura aumentada, por ejemplo, a una temperatura, como mínimo, de 160°C. Cuando se utilizan peróxidos, la reticulación se inicia generalmente aumentando la temperatura hasta la temperatura de descomposición del peróxido correspondiente.

Debido a la presencia de una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, como mínimo, de 0,1 dentro de la poliolefina insaturada en combinación con un retardante de combustión, se puede utilizar una temperatura de reticulación más baja, alcanzando, de este modo, todavía niveles de reticulación suficientemente elevados. Una temperatura de reticulación más baja es beneficiosa en los casos en los que se utilizan materiales sensibles a la temperatura. Además, una temperatura de reticulación más baja puede dar como resultado una cantidad más baja de subproductos volátiles.

Cuando se inicia la reticulación, en particular mediante peróxidos, quedan residuos en la composición reticulada. Para eliminar estos subproductos, es preferente someter la composición reticulada a una etapa denominada de desgasificación. Habitualmente, la desgasificación se realiza a una temperatura elevada. Cuantos menos subproductos se han generado en la composición reticulada, más moderadas son las condiciones de desgasificación y/o se necesita menos tiempo para la desgasificación.

Dado que se ha facilitado la reticulación con la aportación de una poliolefina insaturada que tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, como mínimo, de 0,1, se puede reducir la cantidad de agente de reticulación que es necesaria para conseguir el mismo grado de reticulación. Como consecuencia, se puede reducir la cantidad de subproductos generados durante la reticulación y se pueden seleccionar condiciones de desgasificación más moderadas. Un efecto adicional, debido al contenido en peróxidos reducido, es que también se puede utilizar un nivel de antioxidantes más bajo, manteniendo todavía una buena resistencia frente al envejecimiento termooxidativo.

La composición polimérica reticulable de la presente invención no sólo permite una reducción de la cantidad de agente de reticulación sino que también da como resultado una composición reticulada, de la cual son eliminables los subproductos volátiles en un periodo de tiempo significativamente más corto. En particular, para la fabricación de composiciones poliméricas reticuladas de alta calidad con una cantidad baja de subproductos volátiles perjudiciales, el tiempo de desgasificación se reduce significativamente. En el contexto de la presente invención, los subproductos volátiles comprenden cualquier compuesto de bajo peso molecular que se acumula dentro de la composición polimérica después de la etapa de reticulación y es eliminable mediante tratamiento térmico a una temperatura suficientemente baja para evitar la degradación significativa del material polimérico. Estos productos volátiles se generan particularmente durante la etapa de reticulación.

En una composición polimérica reticulada preferente de la presente invención, el nivel de porcentaje de volátiles eliminables que permanecen todavía en la composición polimérica reticulada es inferior o igual al 0,5% en peso de la composición polimérica reticulada, después de un periodo de tiempo que es, como mínimo, un 10% más corto comparado con el periodo de tiempo que es necesario para disminuir el nivel de volátiles en un material de referencia al mismo valor, es decir, a un valor menor o igual al 0,5% en peso de la composición polimérica reticulada, en la que el material de referencia es una composición polimérica reticulada preparada a partir de una poliolefina insaturada que tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono de 0,37 y un agente de reticulación pero sin retardante de combustión. El periodo de tiempo para la reducción del nivel de porcentaje de volátiles eliminables a un valor menor o igual al 0,5% en peso de la composición polimérica reticulada se mide sobre placas, tal como se describe en la parte experimental.

## ES 2 311 181 T3

Preferentemente, la composición reticulada tiene un cambio de peso total entre 0-30 minutos a 175°C de menos del 1,12% en peso, medido según la HD632 A:1 1998, parte 2, sobre una placa reticulada de 1,8 mm, tal como se describe en la parte experimental.

5 Preferentemente, la composición polimérica reticulada tiene un valor de alargamiento en caliente “hot set elongation” inferior al 175%, más preferentemente, inferior al 100%, incluso más preferentemente, inferior al 90%, determinado según la IEC 60811-2-1. Los valores de alargamiento en caliente están relacionados con el grado de reticulación. Cuanto menor es el valor de alargamiento en caliente, más reticulado está el material.

10 La pérdida de peso total después de 168 horas de desgasificación a 60°C, medida sobre una placa de 1,8 mm de espesor con una área de 6-7 cm x 6-7 cm, debería ser inferior al 2,2% en peso, más preferentemente, inferior al 2,1% en peso, e incluso más preferentemente, inferior al 2,0% en peso y, más preferentemente, inferior al 1,9% en peso.

15 Los datos de pérdida de peso y cambio de peso se han obtenido mediante mediciones sobre placas. Todas las placas utilizadas en la presente invención se hicieron según el mismo método, tal como se describe en la parte experimental según “(b) Presión de placas para mediciones de alargamiento en caliente, TGA y desgasificación de placas”.

20 A partir de la composición polimérica reticulable de la presente invención, se puede preparar un artículo multicapa en el que, como mínimo, una capa comprende dicha composición polimérica. Cuando se inicia la reticulación, se obtiene un artículo multicapa reticulado. Preferentemente, el artículo multicapa (tanto si está reticulado como si no) es un cable eléctrico.

25 En el contexto de la presente invención, un cable eléctrico se define como un cable que transfiere energía funcionando a cualquier voltaje. El voltaje aplicado al cable eléctrico puede ser alterno (CA), continuo (CC), o transitorio (impulso). En una realización preferente, el artículo multicapa es un cable eléctrico que funciona a voltajes superiores a 1 kV. En otras realizaciones preferentes, el cable eléctrico preparado según la presente invención está funcionando a voltajes superiores a 6 kV, superiores a 10 kV, superiores a 33 kV, superiores a 66 kV, superiores a 72 kV, o superiores a 110 kV.

30 El artículo multicapa se puede preparar en un proceso en el cual la composición reticulable de la presente invención se aplica sobre un soporte mediante extrusión. En dicho proceso de extrusión, se puede variar la secuencia de mezclado de los componentes de la composición reticulable, tal como se explica a continuación.

35 Según una realización preferente, la poliolefina insaturada se mezcla con uno o más antioxidantes, posiblemente en combinación con aditivos adicionales, sobre gránulos sólidos o bien polvo o mediante mezclado a fusión, seguido de la formación de gránulos a partir del fundido. Posteriormente, se añaden el agente de reticulación, preferentemente un peróxido, y el retardante de combustión a los gránulos o polvo, en una segunda etapa. Alternativamente, el retardante de combustión podría ya añadirse en la primera etapa, junto con el antioxidante o los antioxidantes. Los gránulos finales se alimentan a la extrusora, por ejemplo, una extrusora de cables.

40 Según otra realización preferente, en lugar de un proceso de dos etapas, se añaden la poliolefina insaturada, preferentemente en forma de gránulos o polvo, el agente de reticulación, el retardante de combustión, opcionalmente uno o más antioxidantes y/o aditivos adicionales, a una extrusora de combinación (“compounding”), de husillo simple o doble. Preferentemente, la extrusora de combinación funciona bajo un riguroso control de la temperatura.

45 Según otra realización preferente, se añade una mezcla de todos los componentes, es decir, que incluye el agente de reticulación, el retardante de combustión, opcionalmente uno o más antioxidantes y/o aditivos adicionales, sobre los gránulos o el polvo hechos de la poliolefina insaturada.

50 Según otra realización preferente, en una primera etapa se preparan gránulos hechos de la poliolefina insaturada, que contienen además, opcionalmente, uno o más antioxidantes y aditivos adicionales, por ejemplo, mediante mezclado a fusión. Estos gránulos se alimentan, a continuación, a una extrusora de cables. Posteriormente, el agente de reticulación y el retardante de combustión se alimentan a la tolva o bien directamente a la extrusora de cables. Alternativamente, el agente de reticulación y/o el retardante de combustión ya se han añadido a los gránulos antes de la alimentación de estos gránulos a la extrusora de cables.

55 Según otra realización preferente, se alimentan a la extrusora gránulos hechos de poliolefina insaturada sin ningún componente adicional. Posteriormente, el agente de reticulación y el retardante de combustión, opcionalmente en combinación con uno o más antioxidantes y/o aditivos adicionales, se alimentan a la tolva o bien directamente al fundido polimérico dentro de la extrusora de cables. Alternativamente, como mínimo, uno de estos componentes, es decir, el agente de reticulación, el retardante de combustión, el antioxidante o una mezcla de estos componentes ya se añade a los gránulos antes de la alimentación de estos gránulos a la extrusora de cables.

60 Según otra realización preferente, se prepara una mezcla maestra “master batch” altamente concentrada. La mezcla maestra también puede comprender uno o más antioxidantes, un retardante de combustión y un agente de reticulación. A continuación, esta mezcla maestra se añade a la poliolefina insaturada o bien se mezcla con la misma. Alternativamente,

## ES 2 311 181 T3

tivamente, sólo dos de estos componentes están presentes en la mezcla maestra de partida, mientras que el tercer componente (es decir, uno o más antioxidantes, el agente de reticulación o bien el retardante de combustión) se añade separadamente.

5 Cuando se produce un cable eléctrico mediante extrusión, la composición polimérica se puede aplicar sobre el conductor metálico y/o, como mínimo, una capa de recubrimiento del mismo, por ejemplo, una capa semiconductor o una capa aislante. En la Patente WO 93/08222 se mencionan condiciones típicas de extrusión.

10 Según una realización preferente, la extrusión, por ejemplo, extrusión de cables, se realiza a una temperatura que satisface la siguiente relación:

$$(19517/(273,15+T)) - \ln t \leq 43,55$$

15 en la que

T: temperatura de extrusión en °C, y

20 t: tiempo en minutos que se tarda a la temperatura de extrusión T desde el inicio de la medición de par hasta alcanzar un aumento de par de 1 dNm a partir del valor mínimo en la curva de par.

Incluso más preferentemente, la extrusión (por ejemplo, extrusión de cables) se realiza a una temperatura que satisface las siguientes relaciones:

25

$$(19517/(273,15+T)) - \ln t \leq 43,4$$

en las que T y t son tal como se ha definido anteriormente.

30 El aumento en el par se mide en un reómetro Monsanto MDR 2000 utilizando placas circulares moldeadas a presión, tal como se describe en la parte experimental como "(c) Ensayo de combustión Monsanto".

35 Preferentemente, la temperatura de extrusión es superior a 120°C. En el caso de que la extrusión se lleve a cabo en una extrusora de cables, la temperatura de extrusión se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 120°C a 160°C.

En un proceso de extrusión que satisface la relación indicada anteriormente y que utiliza la composición polimérica reticulable según la presente invención se obtiene un equilibrio mejorado entre la combustión y la velocidad de extrusión.

40 Para producir el cable eléctrico final, la composición polimérica extruída se trata bajo condiciones de reticulación, también conocidas como vulcanización. Preferentemente, se trata a una temperatura, como mínimo, de 160°C, incluso más preferentemente, como mínimo, de 170°C. Cuando se utiliza un peróxido, se aumenta la temperatura, preferentemente, por encima de su temperatura de descomposición.

45 Debido a la presencia de una cantidad total, como mínimo, de 0,1 dobles enlaces carbono-carbono dentro de la poliolfina insaturada en combinación con un retardante de combustión, se puede utilizar una temperatura de reticulación más baja, y aún se alcanzan unos niveles de reticulación suficientemente elevados. Una temperatura de reticulación más baja es beneficiosa en los casos en los que se utilizan materiales sensibles a la temperatura.

50 Debido a la capacidad de reticulación mejorada se puede utilizar un ajuste de temperatura más bajo en el tubo de vulcanización continuo (CV). Esto podría ser relevante si se utilizan pantallas semiconductoras exteriores desmontables, dado que son más sensibles a la temperatura dando como resultado una producción inferior en la línea. De este modo, con la composición polimérica reticulable de la presente invención es posible mantener el rendimiento aunque los ajustes de la temperatura se reduzcan en el tubo para la vulcanización continua.

55 Tal como ya se ha indicado anteriormente, la etapa de reticulación puede dar como resultado la formación de residuos que se dejan en el aislamiento del cable. Si la reticulación se inicia mediante peróxidos, por ejemplo, dicumilperóxido, estos subproductos comprenden habitualmente compuestos, tales como metano, etano, cumilalcohol,  $\alpha$ -metilestireno o acetofenona, que se acumulan dentro del cable. A efectos de eliminar los subproductos volátiles, el cable se somete, preferentemente, a una etapa de desgasificación.

60 A continuación, la presente invención se aclarará con más profundidad, haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

65

## ES 2 311 181 T3

### Ejemplos

#### Métodos de ensayo/métodos de medición

##### 5 (a) Determinación de la cantidad de dobles enlaces

El procedimiento para la determinación de la cantidad de dobles enlaces/1000 átomos de carbono se basa en el método de la ASTM D3124-72. En ese método, se indica una descripción detallada de la determinación de grupos vinilideno/1000 átomos de carbono en base a 2,3-dimetil-1,3-butadieno. Este procedimiento de preparación de muestras también se ha aplicado para la determinación de grupos vinilo/1000 átomos de carbono, grupos vinilideno/1000 átomos de carbono y grupos *trans*-vinileno/1000 átomos de carbono en la presente invención. Sin embargo, para la determinación del coeficiente de extinción de estos tres tipos de dobles enlaces, se han utilizado los siguientes tres compuestos: 1-deceno para el vinilo, 2-metil-1-hepteno para el vinilideno y *trans*-4-deceno para el *trans*-vinileno, y se siguió el procedimiento, tal como se describe en la sección 9 de la ASTM-D3124.

15 La cantidad total de dobles enlaces se analizó mediante espectrometría de IR y se presentó como la cantidad de enlaces vinilo, enlaces vinilideno y enlaces *trans*-vinileno, respectivamente.

20 Se presionaron películas finas con un espesor de 0,5-1,0 mm. Se midió el espesor real. Se llevó a cabo un análisis FT-IR en un aparato Perkin Elmer 2000. Se registraron cuatro barridos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

25 Se dibujó una línea de base desde 980 cm<sup>-1</sup> hasta aproximadamente 840 cm<sup>-1</sup>. Se determinaron las alturas de pico a 888 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente, para el vinilideno, 910 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente, para el vinilo y 965 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente, para el *trans*-vinileno. Se calculó la cantidad de dobles enlaces/1000 átomos de carbono utilizando las siguientes fórmulas (ASTM D3124-72):

$$\text{vinilideno/1000 átomos de carbono} = (14 \times A)/(18,24 \times L \times D)$$

$$\text{vinilo/1000 átomos de carbono} = (14 \times A)/(13,13 \times L \times D)$$

$$\text{trans-vinileno/1000 átomos de carbono} = (14 \times A)/(15,14 \times L \times D)$$

en las que

35 A: absorbancia (altura de pico)

L: espesor de película en mm

40 D: densidad del material

##### (b) Presión de placas para las mediciones de alargamiento en caliente, TGA y desgasificación de placas

45 En primer lugar, se fundieron los gránulos a 115°C, a 20 bar aproximadamente, durante 2 minutos. Se aumentó la presión hasta 200 bar, seguido de un aumento progresivo de la temperatura hasta 165°C. El material se mantuvo a 165°C durante 25 minutos y después de esto se enfrió hasta temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 15°C/min. El espesor de la placa fue de aproximadamente 1,8 mm.

##### 50 1. Experimentos de desgasificación medidos mediante TGA sobre placas reticuladas:

La concentración de subproductos de la reticulación se determinó según la HD632 A1:1998, Parte 2. En el punto 2.4.15 se puede encontrar una descripción detallada.

55 Se determinaron las tres propiedades siguientes:

- Cambio de peso total de las muestras de prueba durante los primeros 30 minutos del ensayo. Según la especificación esto debería ser inferior al 1,6% del peso de la muestra original.

60 - Velocidad de cambio de peso durante los primeros 5 minutos del ensayo.

- Velocidad promedio de cambio del peso de la muestra entre los 15 y 30 minutos del tiempo de ensayo.

65 Estas mediciones se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico (TGA). Se analiza una muestra tomada de la placa reticulada directamente después de su preparación, con un peso de 20±5 mg. La temperatura se aumenta desde 30°C hasta 175±3°C con una velocidad de calentamiento de 50°C/min. Los experimentos de pérdida de peso se llevan a cabo a una temperatura constante de 175°C.

## ES 2 311 181 T3

### 2. Experimentos de desgasificación como medida de la pérdida de peso total sobre placas:

Directamente después de la etapa de presión, la placa se dividió en trozos más pequeños con una área de 6-7 cm x 6-7 cm. Estas placas más pequeñas se pesaron y, a continuación, se colocaron en un horno a 60°C. Después de esto, las placas se pesaron después de diferentes periodos de tiempo. Se determinó la pérdida de peso total de la placa después de una semana de desgasificación (168 horas).

#### (c) Ensayo de combustión Monsanto

Se evaluó la resistencia a la formación de zonas quemadas de las diferentes formulaciones en un reómetro Monsanto MDR2000. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando placas circulares moldeadas a presión. La placa circular se prensó a 120°C, 2 minutos, sin presión, seguido de 2 minutos a una presión de 5 toneladas. A continuación, la placa se enfrió hasta temperatura ambiente. Se monitorizó el aumento en el par en función del tiempo en el reómetro Monsanto. Se determinó el tiempo necesario para alcanzar un cierto aumento de par. En este caso, se anota el tiempo que se tarda desde el inicio del ensayo hasta que se alcanza un aumento de 1 dNm en el par a partir del valor mínimo en la curva de par. Cuanto más tiempo se tarda, más resistente es la formulación a la formación de quemaduras. Se generaron datos a tres temperaturas diferentes, es decir, 135°C, 140°C y 145°C. En las Tablas 3 y 4 se presentan los datos para las formulaciones de la presente invención así como para las formulaciones de referencia/comparativas.

#### (d) Mediciones de elastógrafo del grado de reticulación

El grado de reticulación se determinó en un Elastógrafo Göttfert. Las mediciones se llevaron a cabo mediante placas circulares moldeadas a presión. En primer lugar, se prensó una placa circular a 120°C, 2 minutos, sin presión, seguido de 2 minutos a 5 toneladas. A continuación, la placa circular se enfrió hasta temperatura ambiente. En el Elastógrafo se mide la evolución del par en función del tiempo de reticulación a 180°C. El ensayo se utilizó para monitorizar que el grado de reticulación era comparable en las diferentes muestras.

Los valores de par indicados son aquellos alcanzados después de 10 minutos de reticulación a 180°C.

#### (e) Mediciones de alargamiento en caliente

Se determinaron el alargamiento en caliente así como la deformación permanente sobre muestras tomadas de las placas reticuladas, preparadas tal como se ha descrito anteriormente (es decir, según (b), Presión de placas para alargamiento en caliente, TGA y mediciones de desgasificación de placas). Estas propiedades se determinaron según la IEC 60811-2-1. En el ensayo de alargamiento en caliente, una esfera fusionada del material de prueba se equipa con un peso correspondiente a 20 N/cm<sup>2</sup>. 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 la muestra se deja relajar durante 5 minutos. A continuación, la muestra se saca del horno y se enfría hasta temperatura ambiente. Se determina la deformación permanente.

#### (f) Contenido en cenizas

Se pusieron aproximadamente 4 g del polímero, anotando el peso exacto, en un crisol de porcelana. A continuación, éste se calentó y la muestra se convierte en cenizas. El crisol de porcelana se pone en un horno a 450°C durante 1 hora. Después de ese tratamiento, el crisol de porcelana que contiene la ceniza se deja enfriar en un desecador. La ceniza se pesa y se calcula en contenido en ceniza.

### Materiales

#### Polímero 1:

Polímero poli(etileno-co-1,7-octadieno), contenido en cenizas < 0,025%, MFR<sub>2</sub>=2,7 g/10 min.

#### Polímero 2:

Polímero poli(etileno-co-1,7-octadieno), contenido en ceniza < 0,025%, MFR<sub>2</sub>=2,1 g/10 min.

#### Polímero 3:

Poli(etileno) de baja densidad, MFR<sub>2</sub>=2,0 g/10 min.

## ES 2 311 181 T3

El contenido de dobles enlaces de los polímeros 1-3 se resume en la tabla 1.

TABLA 1

*Contenido de dobles enlaces*

muestra	vinilo/1000 átomos de carbono	vinilideno/1000 átomos de carbono	<i>trans</i> -vinileno /1000 átomos de carbono	contenido total de dobles enlaces/1000 átomos de carbono	Vinilos que se originan a partir de dieno/1000 átomos de carbono
polímero 1	0,82	0,24	0,11	1,17	0,71
polímero 2	0,26	0,21	0,06	0,53	0,15
polímero 3	0,11	0,22	0,04	0,37	-

La cantidad de grupos vinilo que se originan a partir del comonomero poliinsaturado (es decir, en este ejemplo, 1,7-octadieno) por 1000 átomos de carbono se determinó tal como se indica a continuación:

Los polímeros de la presente invención 1 y 2 y el polímero de referencia 3 se han producido en el mismo reactor, básicamente utilizando las mismas condiciones, es decir, temperatura, presión y velocidad de producción similares. La cantidad total de grupos vinilo de cada polímero se determinó mediante mediciones de FT-IR, tal como se ha descrito anteriormente. Entonces, se supone que el nivel de base de los grupos vinilo, es decir, los formados mediante el proceso sin la adición de un agente de transferencia de cadena que da como resultado grupos vinilo y sin la presencia de un comonomero poliinsaturado, es el mismo para la referencia y para los polímeros 1 y 2. A continuación, este nivel de base se resta de la cantidad medida de grupos vinilo en los polímeros 1 y 2, dando como resultado, de este modo, la cantidad de grupos vinilo/1000 átomos de carbono, que resultan del comonomero poliinsaturado.

Todos los polímeros se polimerizaron en un reactor tubular de alta presión a una presión de 1000 a 3000 bar y una temperatura de 100 a 300°C. Todos los polímeros tienen una densidad dentro del intervalo de 0,920-0,925 g/cm<sup>3</sup>.

(Tabla pasa a página siguiente)

## ES 2 311 181 T3

En la tabla 2 se resumen las formulaciones finales que incluyen los polímeros 1-3.

TABLA 2

*Resumen de las formulaciones utilizadas*

formulación	polimero	contenido en antioxidante (% en peso)	contenido en agente de reticulación (% en peso)	contenido en retardante de combustión (% en peso)	valor del elastógrafo (Nm)	alargamiento en caliente (%)
formulación 1	1	0,09	1,0	0,15	0,60	50
formulación 2	1	0,09	1,35	0,45	0,61	44
formulación 3	1	0,21	1,3	0,15	0,60	50
formulación 4	1	0,21	1,60	0,45	0,65	43
formulación 5	2	0,10	1,45	0,15	0,62	62
formulación 6	2	0,10	1,50	0,45	0,62	60
formulación 7	2	0,23	1,70	0,15	0,62	66
formulación 8	2	0,23	1,75	0,45	0,62	55
referencia	3	0,20	2,1	0	0,64	56
formulación 1 comparativa	1	0,09	0,90	0	0,61	51
formulación 2 comparativa	1	0,21	1,20	0	0,60	49
formulación 3 comparativa	2	0,10	1,60	0	0,60	72
formulación 4 comparativa	2	0,23	1,80	0	0,63	63

Para las formulaciones resumidas en la Tabla 2 se utilizaron los siguientes compuestos como antioxidante, agente de reticulación y retardante de combustión, respectivamente:

antioxidante: 4,4'-tiobis(2-tertbutil-5-metilfenol) (número CAS 96-69-5)

agente de reticulación: Dicumilperóxido (número CAS 80-43-3)

retardante de combustión: 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (número CAS 6362-80-7)

Las formulaciones se han reticulado en un grado dentro del intervalo del 40-70%, medido mediante el ensayo de alargamiento en caliente, para hacer lo más clara posible la comparación de combustión.

**Resumen de los resultados**

Ejemplo 1

5 En el ejemplo 1, las formulaciones de la presente invención 5-6 se comparan con el material de referencia y la formulación comparativa 3 con respecto a la supresión de formación de quemadura. En la tabla 3 se presentan los resultados.

10 TABLA 3

*Comportamiento de combustión de las formulaciones 5 y 6*

muestra	valor de alargamiento en caliente (%)	tiempo para alcanzar un aumento en el par de 1 dNm a 135°C (min)	tiempo para alcanzar un aumento en el par de 1 dNm a 140°C (min)	tiempo para alcanzar un aumento en el par de 1 dNm a 145°C (min)	temperatura que podría utilizarse si se permitiera el tiempo de combustión de la ref. a 135°C	temperatura que podría utilizarse si se permitiera el tiempo de combustión de la ref. a 135°C en %
formulación 5	62	110	60	35	139,1°C <sup>(1)</sup>	3,03%
formulación 6	60	146	77	45	140,2°C <sup>(1)</sup>	3,85%
ref.	56	72	43	25	135°C	0%
formulación comparativa 3	72	69	40	25		

<sup>(1)</sup>: calculada a través de la curva exponencial obtenida a partir del tiempo de combustión medido a diferentes temperaturas

40 Estos datos indican claramente la diferencia significativa en la prevención de combustión que se puede conseguir en los polímeros insaturados en combinación con un retardante de combustión, tal como, 2,4-difenil-4-metil-1-penteno. Aunque en la formulación comparativa 3 se puede utilizar la misma carga de peróxido para alcanzar el mismo grado de reticulación, el tiempo de combustión es bastante corto, en comparación con las formulaciones 5 y 6 según la presente invención.

45 Se puede utilizar la resistencia mejorada a la formación de quemadura para aumentar el tiempo de funcionamiento hasta que se alcanza un par determinado, o bien la extrusora podría funcionar a una temperatura del fundido superior y todavía tener la misma formación de quemadura que con los compuestos convencionales. Cuanto más elevada es la temperatura del fundido más se tarda en mejorar el rendimiento de la reticulación, dado que habrá una diferencia más pequeña entre la temperatura del fundido en la extrusora y la temperatura de reticulación en el tubo de vulcanización. Estas dos opciones son ventajosas para el fabricante de cables, dado que las dos opciones aumentan la productividad. La primera opción aumenta la productividad porque permite tiempos de funcionamiento más largos antes de que la extrusora se tenga que parar y limpiar (minimiza el tiempo de parada cuando la extrusora no está en uso) y la segunda opción aumenta la productividad como la delta en temperatura, es decir, desde la temperatura de fusión en la extrusora hasta la temperatura de reticulación real, es más pequeña, aumentando de este modo la velocidad de producción de la línea de cables. Esta segunda opción ofrece aún más beneficios si se utiliza un material semiconductor exterior sensible a la temperatura.

## ES 2 311 181 T3

### Ejemplo 2

Nuevamente, se ensayó el comportamiento de combustión de diferentes muestras. En la tabla 4 se muestran los resultados.

TABLA 4

*Comportamiento de combustión para las formulaciones de la presente invención 1 y 2*

muestra	valor de alargamiento en caliente (%)	tiempo para alcanzar un aumento en el par de 1 dNm a 135°C (min)	tiempo para alcanzar un aumento en el par de 1 dNm a 140°C (min)	tiempo para alcanzar un aumento en el par de 1 dNm a 145°C (min)	temperatura que podría utilizarse si se permitiera el tiempo de combustión de la ref. a 135°C	temperatura que podría utilizarse si se permitiera el tiempo de combustión de la ref. a 135°C (en %)
formulación 1	50	172,1	89,6	51,7	142,5°C <sup>(1)</sup>	5,56%
formulación 2	44	171,5	88,5	50,5	140,2°C <sup>(1)</sup>	3,85%
ref.	56	72	43	25	135°C	0%
formulación comparativa 1	51	110,5	65,6	38,0		

<sup>(1)</sup>: calculado a través de la curva exponencial obtenida a partir de los tiempos de combustión medidos a diferentes temperaturas.

Nuevamente, los datos indican claramente una mejora en del comportamiento de combustión cuando se utiliza una composición según la presente invención, aunque la poliolefina insaturada contenga una cantidad elevada de dobles enlaces.

### Ejemplo 3

En este ejemplo se midió la pérdida de peso total, tal como se ha indicado anteriormente. En la tabla 5 se resumen los resultados.

Además, la Tabla 5 aporta los datos del tiempo que es necesario para obtener un nivel de subproductos del 0,5% en peso cuando las composiciones poliméricas se someten a un tratamiento térmico a 60°C. Los valores mostrados en la tabla se obtuvieron de la siguiente forma: las muestras se almacenaron a 60°C y se midió continuamente el peso hasta que no hubo ningún cambio medible de peso entre dos mediciones consecutivas. Normalmente, estas condiciones se obtuvieron después de un tiempo de desgasificación de 168 horas. Este peso de la muestra se utilizó como línea de base para los cálculos del nivel de subproductos del 0,5% en peso. El periodo de tiempo para el material de referencia hasta alcanzar un nivel de subproductos residual del 0,5% en peso fue de 19 horas. Estas mediciones se llevaron a cabo sobre una placa reticulada con una área de 6-7 cm x 6-7 cm y aproximadamente 1,8 mm de espesor.

# ES 2 311 181 T3

TABLA 5

*Pérdida de peso total y tiempo para la eliminación de subproductos*

5

10

15

20

25

30

35

muestra	pérdida de peso total después de 168 horas (%)	tiempo hasta alcanzar un nivel de subproductos del 0,5% en peso cuando se trata a 60°C (horas)	tiempo hasta alcanzar un nivel de subproductos del 0,5% en peso cuando se trata a 60°C en (%)
formulación de la presente invención 1	0,94	11	57%
formulación de la presente invención 2	1,33	15	79%
formulación de la presente invención 3	1,35	16	84%
formulación de la presente invención 4	1,54	17	89%
formulación de la presente invención 5	1,37	15	79%
formulación de la presente invención 6	1,50	17	89%
formulación de la presente invención 7	1,67		
formulación de la presente invención 8	1,77		
referencia	1,94	19	100%

40

Si se puede utilizar una carga más baja de peróxido para dar como resultado el mismo grado de reticulación, esto también tendrá un impacto beneficioso en el comportamiento de desgasificación, dado que se tendrán que eliminar menos subproductos durante la etapa de desgasificación. Este efecto se ejemplifica mediante los resultados que se muestran en la tabla 5.

45

Además, los resultados de la tabla 5 demuestran claramente que los subproductos volátiles se pueden eliminar mucho más rápido de las formulaciones de la presente invención. Aunque todos los materiales tienen un grado de reticulación similar, tal como indican los valores de alargamiento en caliente, las formulaciones de la presente invención dan como resultado redes poliméricas de las cuales los subproductos volátiles se pueden eliminar más rápidamente. Por este motivo, se pueden obtener cables de alta calidad con una cantidad baja de subproductos volátiles perjudiciales dentro de las capas del cable con una velocidad de producción más elevada.

55

60

65

## ES 2 311 181 T3

### Ejemplo 4

En este ejemplo se han determinado los cambios en la velocidad de pérdida de peso, tal como se ha indicado anteriormente. En la tabla 6 se muestran los resultados.

TABLA 6

*Resumen de la velocidad de cambio de peso*

Muestra	Cambio de peso total (0-30 min) (en %)	Velocidad de cambio de peso (0-5 min) (en %/min)
Formulación de la presente invención 1	0,550	0,085
Formulación de la presente invención 2	0,774	0,108
Formulación de la presente invención 3	0,740	0,110
Formulación de la presente invención 4	0,883	0,153
Formulación de la presente invención 5	0,755	0,136
Formulación de la presente invención 6	0,923	0,160
Formulación de la presente invención 7	0,868	0,132
Formulación de la presente invención 8	0,982	0,149
referencia	1,116	0,181

Todas las formulaciones según la presente invención muestran una velocidad de cambio de peso más baja que la referencia, lo cual indica que se tiene que eliminar menos material mediante desgasificación.

## REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica reticulable que comprende

(i) una poliolefina insaturada que tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, como mínimo, de 0,1,

(ii) como mínimo, un retardante de combustión, y

(iii) como mínimo, un agente de reticulación.

2. Composición polimérica, según la reivindicación 1, en la que la poliolefina insaturada tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, como mínimo, de 0,35.

3. Composición polimérica, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que, como mínimo, algunos de los dobles enlaces carbono-carbono son grupos vinilo.

4. Composición polimérica, según la reivindicación 3, en la que la poliolefina insaturada tiene una cantidad total de grupos vinilo/1000 átomos de carbono, como mínimo, de 0,04.

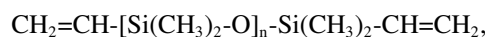
5. Composición polimérica, según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina insaturada se prepara mediante copolimerización de un monómero de olefina y, como mínimo, un comonómero poliinsaturado.

6. Composición polimérica, según la reivindicación 5, en la que la poliolefina insaturada tiene una cantidad de grupos vinilo/1000 átomos de carbono que se origina a partir del comonómero poliinsaturado, como mínimo, de 0,03.

7. Composición polimérica, según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en la que, como mínimo, un comonómero poliinsaturado es un dieno.

8. Composición polimérica, según la reivindicación 7, en la que el dieno se selecciona de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno, o mezclas de los mismos.

9. Composición polimérica, según la reivindicación 7, en la que el dieno se selecciona de siloxanos que tienen la siguiente fórmula:



en la que  $n=1$  o superior.

10. Composición polimérica, según una de las reivindicaciones anteriores, en la que, como mínimo, un agente de reticulación es un peróxido.

11. Composición polimérica, según una de las reivindicaciones 5-10, en la que el monómero de olefina es etileno.

12. Composición polimérica, según la reivindicación 11, en la que el polietileno insaturado se produce mediante polimerización radical a presión elevada.

13. Composición polimérica, según una de las reivindicaciones 5-12, en la que la poliolefina insaturada tiene un contenido en cenizas inferior al 0,030% en peso.

14. Composición polimérica, según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de retardante de combustión es del 0,005 al 1% en peso, en base al peso de la composición polimérica.

15. Composición polimérica, según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el retardante de combustión se selecciona de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno, difeniletileno sustituido o sin sustituir, derivados de quinona, derivados de hidroquinona, ésteres y éteres que contienen vinilo monofuncional, o mezclas de los mismos.

16. Composición polimérica reticulada, preparada mediante el tratamiento de la composición polimérica, según una de las reivindicaciones 1-15 bajo condiciones de reticulación.

17. Composición polimérica reticulada, según la reivindicación 16, en la que el nivel de porcentaje de volátiles eliminables que permanecen en la composición polimérica reticulada es inferior o igual al 0,5% en peso de la composición polimérica reticulada después de un periodo de tiempo que es, como mínimo, el 10% más corto, comparado con el periodo de tiempo que es necesario para disminuir el nivel de volátiles en un material de referencia al mismo valor, en la que el material de referencia es una composición polimérica reticulada preparada a partir de una poliole-

## ES 2 311 181 T3

fina insaturada que tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono de 0,37 y un agente de reticulación pero sin retardante de combustión.

5 18. Composición polimérica reticulada, según una de las reivindicaciones 16 a 17, que tiene un cambio de peso total entre 0-30 minutos a 175°C inferior al 1,12% en peso, medido según la HD632 A:1 1998, parte 2, sobre una placa que tiene un espesor de 1,8 mm.

10 19. Proceso para la preparación de una composición polimérica reticulada, en el que se facilita la composición polimérica reticulable, según una de las reivindicaciones 1-15, seguido de un tratamiento de la composición polimérica bajo condiciones de reticulación.

20. Proceso, según la reivindicación 19, en el que la composición polimérica reticulable se somete a una temperatura suficiente para realizar, como mínimo, una reticulación parcial.

15 21. Artículo multicapa que tiene, como mínimo, una capa que comprende la composición polimérica reticulable, según una de las reivindicaciones 1-15.

22. Artículo multicapa, según la reivindicación 21, en el que el artículo es un cable eléctrico.

20 23. Artículo multicapa reticulado, que tiene, como mínimo, una capa que comprende la composición polimérica reticulada, según una de las reivindicaciones 16-18.

24. Artículo multicapa reticulado, según la reivindicación 23, en el que el artículo es un cable eléctrico.

25 25. Proceso para la producción de un artículo multicapa, en el que la composición polimérica reticulable, según una de las reivindicaciones 1-15 se aplica como una o más capas sobre un soporte mediante extrusión.

26. Proceso, según la reivindicación 25, en el que la extrusión se realiza a una temperatura que satisface la siguiente relación:

30

$$(19517/(273,15+T)) - \ln t \leq 43,55$$

en la que

35

T: temperatura de extrusión en °C, y

t: tiempo en minutos que se tarda a la temperatura de extrusión T desde el inicio de la medición del par hasta alcanzar un aumento de par de 1 dNm a partir del valor mínimo en la curva de par.

40

27. Proceso, según la reivindicación 25 o la reivindicación 26, en el que la poliolefina insaturada, el agente de reticulación y el retardante de combustión se mezclan en una única etapa, seguida de la alimentación de la mezcla obtenida a la extrusora.

45 28. Proceso, según la reivindicación 25 o la reivindicación 26, en el que la composición polimérica reticulable se prepara mezclando, en primer lugar, la poliolefina insaturada con el retardante de combustión, seguido del mezclado de la mezcla obtenida con el agente de reticulación, y la alimentación de la mezcla final a la extrusora.

50 29. Proceso, según la reivindicación 25 o la reivindicación 26, en el que se facilita un fundido de la poliolefina insaturada a la extrusora, seguido de la adición del retardante de combustión y el agente de reticulación a la tolva o al fundido, simultáneamente o bien en etapas posteriores.

55 30. Proceso, según una de las reivindicaciones 25 a 29, en el que el artículo multicapa es un cable eléctrico y la composición polimérica reticulable se aplica sobre el conductor metálico y/o, como mínimo, una capa de recubrimiento del mismo.

31. Proceso, según una de las reivindicaciones 25 a 30, en el que la composición polimérica reticulable se trata bajo condiciones de reticulación.

60 32. Proceso, según una de las reivindicaciones 25 a 31, en el que se lleva a cabo una etapa de desgasificación después de la etapa de reticulación, a efectos de eliminar los productos volátiles.

33. Utilización de un retardante de combustión para la extrusión de una poliolefina insaturada que tiene una cantidad total de dobles enlaces carbono-carbono/1000 átomos de carbono, como mínimo, de 0,1.

65