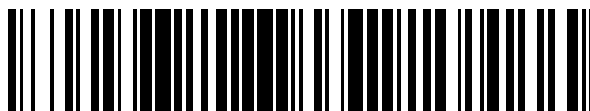


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 378**

51 Int. Cl.:
C08L 23/02 (2006.01)
H01B 7/295 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09807923 .9**
96 Fecha de presentación: **14.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2315798**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2011**

54 Título: **Mezclas termoplásticas altamente flexibles, libres de halógenos e ignífugas para cables**

30 Prioridad:
21.08.2008 EP 08162772

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.03.2012

73 Titular/es:
LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
LA ROSA, Manuel;
HOCH, Martin y
TANKINK, Albertus

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 377 378 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas termoplásticas altamente flexibles, libres de halógenos e ignífugas para cables

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen al menos un polímero termoplástico como componente A, al menos un copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso como componente B, al menos un plastómero preparado mediante catálisis de metaloceno, a base de etileno y al menos una olefina C₄-C₈ como componente C, siendo el componente C diferente del componente A, al menos un homo- o copolímero de poliolefina, que está modificado con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, como componente D, al menos un agente ignífugo como componente E así como opcionalmente uno o varios adyuvantes y aditivos adicionales, a un procedimiento para la preparación de las composiciones según la invención, al uso de las composiciones según la invención como materiales aislantes o de revestimiento para cables o conducciones, materiales aislantes o de revestimiento para cables o conducciones, que contienen la composición según la invención así como cables o conducciones, que contienen la composición según la invención.

15 Los cables y las conducciones se usan en diversas aplicaciones, por ejemplo en el sector de la telecomunicación, en el sector de la industria del automóvil, en la industria y en el hogar, en la navegación, en el ferrocarril, en el sector militar y en el sector de la exploración submarina. Las propiedades de uso necesarias de cables y conducciones son esencialmente para la elección de los materiales para aislamientos y otras envolturas protectoras, por ejemplo revestimientos. Especialmente son esenciales criterios tales como suficiente seguridad de funcionamiento y duración de servicio, compatibilidad ambiental y costes para la elección de los materiales aislantes y de revestimiento adecuados.

20 Con respecto a la seguridad de funcionamiento son esenciales además de la correcta elección del conductor entre otras las propiedades eléctricas del aislamiento.

25 Bajo el punto de vista de la duración de servicio (vida útil en uso), en la selección de los materiales aislantes y de revestimiento desempeñan un papel por ejemplo la consideración de las temperaturas usadas y otras condiciones usadas tales como la carga mecánica por flexión (entre otras flexión a bajas temperaturas), el comportamiento de dilatación térmica (determinado por medio de la prueba de Hotset), las influencias químicas por hidrocarburos orgánicos tales como grasas y aceites (por ejemplo en el cableado de distintas piezas de automóvil, o del equipamiento eléctrico de automóviles) y radiación UV, así como la resistencia al envejecimiento.

30 Con respecto a la compatibilidad medioambiental se establecen sobre todo requisitos con respecto a la reciclabilidad, con respecto a la ausencia de halógenos y con respecto al comportamiento en caso de incendio.

Para la elección orientada al coste de materiales adecuados han de considerarse, además de los costes de aprovisionamiento y del consumo de material específico, los costes de procesamiento y los costes de investigación.

35 El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es el más importante como material aislante y de revestimiento en la industria del cable. El PVC puede modificarse mediante el uso de plastificantes, estabilizadores, cargas y lubricantes para un amplio espectro de aplicación. Además de un elevado factor de pérdida dieléctrico, sin embargo el comportamiento del PVC en caso de incendio es desventajoso. Si bien PVC pasa por difícilmente inflamable, en caso de incendio son problemáticos sin embargo la intensa producción de humos así como los gases corrosivos que se generan mediante la separación del cloro.

40 Además del PVC, materiales termoplásticos libres de halógenos tales como polietileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) así como los polímeros reticulados correspondientes, han alcanzado por lo tanto una importancia esencial como materiales aislantes y de revestimiento en la industria del cable. Los materiales termoplásticos libres de halógenos tales como polietileno (PE) o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) no presentan sin embargo en general por sí mismos una buena resistencia al fuego. Por lo tanto es necesario, dotar a estos materiales termoplásticos libres de halógenos, para el uso como materiales aislantes o de revestimiento para cables o conducciones, de agentes ignífugos. Agentes ignífugos usados habitualmente son agentes ignífugos libres de halógenos tales como hidróxido de aluminio (ATH (asimismo denominado como óxido de aluminio trihidratado)) o hidróxido de magnesio (MDH). Estos agentes ignífugos libres de halógenos se añaden a los materiales termoplásticos en general en grandes cantidades, para mostrar su eficacia. Dado que estos agentes ignífugos con los materiales termoplásticos libres de halógenos esencialmente no polares usados habitualmente no son tolerables o poco tolerables, las composiciones a base de materiales termoplásticos tales como polietileno (PE) y/o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), que están dotados de estos agentes ignífugos, presentan habitualmente una baja resistencia y flexibilidad, malas propiedades de procesamiento, por ejemplo malas capacidades de mezclado y de extrusión, así como una resistencia al fuego mejorable.

55 En el estado de la técnica se conocen numerosos intentos para evitar las desventajas mencionadas anteriormente durante el uso de agentes ignífugos libres de halógenos tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, que se usan en grandes cantidades.

Así, el documento WO 2006/068309 se refiere a una composición de resina antiinflamable, que sin que se someta a un tratamiento de reticulación, es adecuada para el uso en artículos conformados, especialmente como material de recubrimiento para materiales de hilo. Esta composición comprende un componente de resina (A), del 0 al 90 % en peso de un copolímero de etileno y acetato de vinilo (a-1) y/o de un copolímero de etileno y éster del ácido (met)acrílico (a-2); del 3 al 45 % en peso de una poliolefina, que está modificada con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo (b-1) y/o de un copolímero de etileno y ácido (met)acrílico (b-2), del 5 al 50 % en peso de un caucho acrílico, que contiene ácido (met)acrílico como un componente de copolímero (c), y del 0 al 45 % de un polipropileno (d). Además, la composición de 100 a 300 partes en peso de hidróxido de magnesio, con respecto a 100 partes en peso del componente de resina (A). La composición antiinflamable debe presentar una excelente capacidad antiinflamable, excelentes propiedades mecánicas, una excelente flexibilidad, una excelente resistencia a la abrasión y una excelente resistencia térmica. Según el documento WO 2006/068309 para obtener las propiedades ventajosas es esencial que los componentes esenciales de las composiciones según el documento WO 2006/068309, concretamente el componente (b-1) y/o (b-2) o el componente (c) se encuentren en los intervalos de cantidades reivindicados.

En el documento EP-A 0 333 514 se dan a conocer composiciones ignífugas (retardantes de la llama), que comprenden: a) del 5 al 60 % en peso de un terpolímero o copolímero de olefina con un bajo módulo, en el que del 3 al 20 % en peso del copolímero o del terpolímero está compuesto por un comonomero de ácido carboxílico; b) del 1 al 15 % en peso de un organopolisiloxano; y c) del 20 al 85 % en peso de un aditivo retardador de la llama, que comprende un óxido de metal hidratado de un metal del grupo I, II o III del SPE. Según el documento EP-A 0 333 514, debido al uso de polímeros y elastómeros con un bajo módulo, se obtienen composiciones con resistencia a la tracción y a la flexión mejoradas con respecto al estado de la técnica, de modo que el producto acabado es adecuado para el moldeo por vacío.

K. Naskar y col., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 2839-2848 (2007) se refieren al desarrollo de aislamientos de cables libres de halógenos y de paredes delgadas y de revestimientos de cables poco fumantes, antiinflamables, libres de halógenos, a base de elastómeros de poliolefina y mezclas de etileno-acetato de vinilo. Las mezclas usadas según Naskar y col. contienen por ejemplo (mezcla SH-11) un elastómero de poliolefina, tratándose de un copolímero de etileno y n-octeno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que presenta un contenido de acetato de vinilo del 28 % en peso, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que presenta un contenido de acetato de vinilo del 45 % en peso así como trihidróxido de aluminio (ATH) como agente ignífugo y adicionalmente una combinación de peróxido de dicumilo y cianurato de trialilo como agente reticulante y vinilsilano como reactivo de funcionalización.

A. A. Basfar y col., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 107, 642-649 (2008) se refieren a propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de LDPE y etileno-acetato de vinilo, que se han reticulado tanto mediante peróxido de dicumilo como por radiación iónica, para la aplicación como material aislante para cables e hilos.

En el caso de las composiciones se trata de composiciones reticuladas, que además de LDPE y copolímeros de etileno-acetato de vinilo contienen coaditivos, entre otros polietileno y vinilsilato injertado con anhídrido del ácido maleico y que además contienen polifosfatos de amonio como agente ignífugo.

A partir del estado de la técnica mencionado anteriormente se deduce que para la preparación de composiciones, que son adecuadas como materiales aislantes o de revestimiento para cables o conducciones, es necesaria una compatibilidad de todos los aditivos, especialmente de los agentes ignífugos polares usados en grandes cantidades, con los polímeros usados, para obtener composiciones con un perfil de propiedades compensado. El perfil de propiedades de las composiciones mencionadas en el estado de la técnica es adicionalmente mejorable, especialmente en cuanto a las propiedades mecánicas en el caso de elevados contenidos en cargas tales como resistencia a la tracción (*tensile strength*) y alargamiento de rotura (*elongation at break*) tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, así como tras el envejecimiento y la dureza (Shore A y Shore D), en cuanto a la viscosidad así como en cuanto a la resistencia al fuego. Además es esencial, especialmente para la aplicación como material aislante o de revestimiento para cables, que se usan en el sector del automóvil así como en la construcción naval y en la exploración submarina, que se proporcionen composiciones, que además de una elevada flexibilidad presenten una muy buena resistencia frente a hidrocarburos orgánicos, especialmente frente a aceite.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones, que puedan usarse sin reticulación como materiales aislantes y de revestimiento para cables o conducciones y que presenten una alta flexibilidad, buena resistencia al fuego y excelente resistencia frente a hidrocarburos aromáticos así como una buena procesabilidad.

Este objetivo se soluciona mediante composiciones que contienen

a) al menos un polímero termoplástico como componente A, preferentemente al menos un homo- o copolímero de poliolefina, de manera especialmente preferente seleccionado de homopolímeros, a base de α -olefinas C₂-C₄ y copolímeros, a base de α -olefinas C₂-C₄ y otras α -olefinas C₂-C₄ diferentes de las α -olefinas C₂-C₄ mencionadas en primer lugar, acrilatos de alquilo C₁-C₄, metacrilatos de alquilo C₁-C₄, ácido acrílico,

ácido metacrílico, acetato de vinilo, ascendiendo el contenido de acetato de vinilo en los copolímeros ≤ 40 % en peso, y mezclas de los mismos, de manera especialmente preferente copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso o mezclas que contienen polietileno, preferentemente LLDPE, y un copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso, tratándose en el caso del copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo usado con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso preferentemente de copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso;

b) al menos un copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso, preferentemente del 45 al 98 % en peso, de manera especialmente preferente o bien (i) con un contenido de acetato de vinilo del 40 al 60 % en peso, preferentemente del 40 al 50 % en peso o (ii) con un contenido de acetato de vinilo del 50 al 90 % en peso, especialmente del 70 al 85 % en peso, como componente B, tratándose en el caso del copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo preferentemente de copolímero de etileno-acetato de vinilo;

c) al menos un plastómero preparado mediante catálisis de metaloceno, a base de etileno y al menos una olefina C₄-C₈ como componente C, siendo el componente C diferente del componente A, de manera especialmente preferente a base de etileno y octeno, etileno y hexeno o etileno y buteno, de manera muy especialmente preferente a base de etileno y 1-octeno;

d) al menos un homo- o copolímero de poliolefina, que está modificado con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, preferentemente seleccionado de polietileno injertado con compuestos que contienen grupos carboxílicos y copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo injertados con compuestos que contienen grupos carboxílicos, tratándose de manera especialmente preferente de copolímeros de etileno-acetato de vinilo, de manera especialmente preferente LLDPE injertado con anhídrido de ácido maleico (MA.g. LLDPE) o copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo injertado con anhídrido del ácido maleico, preferentemente con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 al 98 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 al 80 % en peso, tratándose en el caso de los copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo preferentemente de copolímero de etileno-acetato de vinilo (MA.g.EVM), como componente E;

e) al menos un agente ignífugo como componente E, preferentemente al menos un agente ignífugo inorgánico, de manera especialmente preferente hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio (MDH), carbonato de magnesio y/o hidroxicarbonato de aluminio y sodio e hidrotalcita, de manera muy especialmente preferente hidróxido de aluminio (ATH) y/o hidróxido de magnesio (MDH); y

f) dado el caso uno o varios adyuvantes y/o aditivos adicionales como componente F.

Las composiciones según la invención se caracterizan por un perfil de propiedades compensado especialmente en presencia de grandes cantidades de agente ignífugo, es decir, presentan una buena flexibilidad, que se muestra en buenos valores para la resistencia a la tracción (*tensile strength*) y alargamiento de rotura (*elongation at break*) tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas, buenas propiedades ignífugas, por ejemplo baja densidad de humo, baja *heat release rate* (tasa de liberación térmica), baja *mass loss rate* (tasa de pérdida de masa), baja relación CO/CO₂, altos *limiting oxygen indices* (LOI) (índices de oxígeno límite), buenas propiedades de procesamiento, por ejemplo un elevado índice de flujo fundido (MFI) y una baja dureza, buena resistencia frente a hidrocarburos orgánicos, especialmente una buena resistencia al aceite, así como buenas propiedades de envejecimiento, por ejemplo bajas modificaciones de propiedades tras envejecimiento con aire caliente. A este respecto es esencial la combinación especial de los componentes A, B, C y D con el agente ignífugo E, actuando el componente B como compatibilizador entre el polímero A termoplástico y el agente ignífugo E en interacción con los componentes C y D. Mediante el uso del componente B en las composiciones según la invención junto con los componentes A, C a E y opcionalmente F pueden mejorarse la flexibilidad, la compatibilidad de los componentes usados, las propiedades ignífugas así como la resistencia frente a hidrocarburos orgánicos de las composiciones.

Por α -olefinas C₂-C₄ según la presente solicitud se entienden todas las α -olefinas C₂-C₄ conocidas por el experto. Se prefieren las α -olefinas C₂-C₄ seleccionadas del grupo que consiste en etileno, propileno, butileno, especialmente n-butileno e i-butileno. α -Olefinas C₂-C₄ preferidas son etileno y propileno, usándose etileno de manera muy especialmente preferente como α -olefina C₂-C₄.

La indicación "libre de halógenos" significa en el sentido de la presente solicitud, que ni en la composición según la invención ni en los componentes individuales de la composición según la invención se encuentran cantidades de halógeno que sobrepasan las impurificaciones. El contenido de halógeno de las composiciones según la invención o el contenido de halógeno de los componentes A a E y opcionalmente F asciende por lo tanto en general a del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0 al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición o con respecto al componente respectivo.

Componente A al menos un polímero termoplástico

Como componente A se usa un polímero libre de halógeno termoplástico. A este respecto se trata preferentemente de un homo- o copolímero de poliolefina. Homo- o copolímeros de poliolefina adecuados se seleccionan de manera especialmente preferente de homopolímeros a base de α -olefinas C₂-C₄ y copolímeros a base de α -olefinas C₂-C₄ y otras α -olefinas C₂-C₄ diferentes de las α -olefinas C₂-C₄ mencionadas en primer lugar, acrilatos de alquilo C₁-C₄, metacrilatos de alquilo C₁-C₄, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetato de vinilo, ascendiendo el contenido de acetato de vinilo en los copolímeros a ≤ 40 % en peso, y mezclas de los mismos. Por mezclas de los mismos se entiende que por los copolímeros a base de α -olefinas C₂-C₄ y los comonómeros mencionados anteriormente se entienden también aquéllos que además de los componentes de monómero usados como α -olefinas C₁-C₄, pueden presentar uno, dos o más componentes de monómero distintos adicionales.

Componentes A especialmente preferidos son polietileno (PE), por ejemplo polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso, por ejemplo copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso (EVA), copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA), copolímero de etileno-acrilato de butilo (EDA), caucho de etileno-propileno (EPR), copolímeros de etileno-(met)acrilato y mezclas de los polímeros mencionados. De manera especialmente preferente como componente A se usan copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso, por ejemplo copolímeros de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso, o mezclas que contienen polietileno, por ejemplo LLDPE, y copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso. Cuando se usan mezclas que contienen polietileno y copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo, el contenido de polietileno asciende en general a del 10 al 90 % en peso, preferentemente del 20 al 80 % en peso y el contenido de copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso en general a del 10 al 90 % en peso, preferentemente del 20 al 80 % en peso, resultando la suma de polietileno y copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo el 100 % en peso.

Los polímeros termoplásticos usados como componente A son conocidos por el experto y pueden prepararse según cualquier procedimiento conocidos por el experto, o se encuentran comercialmente disponibles.

En una forma de realización muy especialmente preferida el componente A se selecciona de copolímeros de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso, preferentemente del 15 a ≤ 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 al 30 % en peso y una mezcla que contiene LLDPE y copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso, preferentemente del 15 a ≤ 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 al 30 % en peso, ascendiendo la suma de etileno y acetato de vinilo en los copolímeros de etileno-acetato de vinilo al 100 % en peso.

Componente B

En el caso del componente B se trata de al menos un copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso. El componente B es esencial en las composiciones según la invención, dado que actúa como compatibilizador entre el componente A esencialmente no polar y el agente ignífugo habitualmente polar (componente E). Los copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo usados como componente B presentan preferentemente un contenido de acetato de vinilo del 45 al 98 % en peso, de manera especialmente preferente o bien (i) del 40 al 60 % en peso, preferentemente del 40 al 50 % en peso o (ii) del 50 al 90 % en peso, especialmente del 70 al 85 % en peso. A este respecto el dato del contenido de acetato de vinilo en la presente solicitud se refiere siempre a la cantidad total de unidades de etileno y unidades de acetato de vinilo en el copolímero de etileno-acetato de vinilo, que asciende al 100 % en peso. Esto significa que el contenido de etileno en el componente B asciende a ≤ 60 % en peso, preferentemente del 2 al 55 % en peso, de manera especialmente preferente o bien (i) del 40 al 60 % en peso, preferentemente del 50 al 60 % en peso o (ii) del 10 al 50 % en peso, especialmente del 15 al 30 % en peso.

Los copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo usados como componente B además de las unidades monoméricas a base de α -olefina C₂-C₄ y acetato de vinilo presentan una o varias unidades de comonómero adicionales (por ejemplo terpolímeros), por ejemplo a base de esteres vinílicos y/o (met)acrilatos. Las unidades de comonómero adicionales se encuentran, sobre todo cuando existen unidades de comonómero adicionales en el componente E, en un porcentaje de hasta el 10 % en peso, con respecto al peso total del copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo, reduciéndose el porcentaje de las unidades monoméricas a base de α -olefina C₂-C₄ de manera correspondiente. En una forma de realización preferida se usan como componente B copolímeros de olefina C₂-C₄-acetato de vinilo, que no presentan ninguna unidad monomérica adicional. De manera muy especialmente preferente en el caso de los copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo se trata de copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

Los copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo usados como componente B con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso puede prepararse por ejemplo según un procedimiento de polimerización en disolución a una presión de 10 a 70 MPa, preferentemente a una presión de 10 a 40 MPa. El procedimiento de polimerización en disolución se realiza preferentemente a temperaturas de 50 a 150 °C, usándose en general iniciadores de radicales.

5 Procedimientos de producción adecuados para los copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo preparados mediante procedimientos de polimerización en disolución mencionados anteriormente se mencionan por ejemplo en los documentos EP-A 0 341 499, EP-A 0 510 478 y DE-A 38 25 450. Los copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo preparados según el procedimiento de polimerización en emulsión citado anteriormente se caracterizan especialmente por bajos grados de reticulación y por lo tanto bajas viscosidades. Además estos copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo presentan una distribución más uniforme de manera estática de sus elementos constructivos (α -olefina C₂-C₄ y acetato de vinilo) que copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo preparados según otros procedimientos.

Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo usados de manera especialmente preferente como componente B con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso se denominan habitualmente como copolímeros EVM, significando "M" en el nombre la estructura principal saturada de la cadena principal de metileno del EVM.

Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo usados preferentemente como componente B presentan en general valores de MFI (g/10 min.), medidos según la norma ISO a de 133 a 190 °C y una carga de 21,1 N, de 1 a 40, preferentemente de 1 a 10, de manera especialmente preferente de 2 a 6. Las viscosidades Mooney de los copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo mencionados según la norma DIN 53 523 ML 1+4 a 100 °C ascienden en general a de 3 a 50, preferentemente de 4 a 35 unidades Mooney. Por ejemplo como componente B pueden usarse copolímeros de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo del 75 al 98 % en peso, un contenido de < 0,5 % en peso y un peso molecular ponderado medio de > 150000, tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A 37 31 054.

Copolímeros de etileno-acetato de vinilo adecuados como componente B se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo con los nombres comerciales Levapren® o Levamelt® de Lanxess Deutschland GmbH. A este respecto se trata preferentemente de copolímeros de etileno-acetato de vinilo tales como Levapren®450, Levapren®452, Levapren®456, Levapren®500, Levapren®600, Levapren®700, Levapren®800 y Levapren®900, o los tipos correspondientes de Levamelt®.

Componente C

30 Como componente C se usa al menos un plastómero preparado mediante catálisis de metaloceno a base de etileno y al menos una olefina C₄-C₈, siendo el componente C diferente del componente A. Además del componente B el componente C representa también un componente esencial de las composiciones según la invención, que contribuye a una procesabilidad mejorada y a un perfil de propiedades compensado de las composiciones según la invención. Los elastómeros usados como componente C son copolímeros de etileno estadísticos. El control del contenido de olefina C₄-C₈ en los copolímeros de etileno estadísticos se consigue mediante la disposición dirigida de los comonómeros en la cadena polimérica por medio de catalizadores con centros activos unitarios sobre bases de sistemas de catalizador de metaloceno (véanse por ejemplo los documentos EP 0 416 815, US 5.703.187 y US 5.872.201). El contenido de olefinas C₄-C₈ como comonómeros en los copolímeros de etileno asciende en general a del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso.

40 Olefinas C₄-C₈ adecuadas que sirven como monómeros para la preparación de los copolímeros de etileno usados como componente C, se seleccionan preferentemente de octeno, hexeno y buteno, prefiriéndose especialmente 1-octeno. De manera muy especialmente preferente en el caso del componente C se trata por lo tanto de un plastómero preparado mediante catálisis de metaloceno a base de etileno y 1-octeno, ascendiendo el contenido de unidades de 1-octeno en el copolímero en general a del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso, con respecto a la suma de unidades de etileno y de 1-octeno en el copolímero, que asciende al 100 % en peso. El componente C puede prepararse según procedimientos conocidos por el experto (véanse los documentos EP 0 416 815, US 5.703.187 y US 5.872.201), o se encuentra comercialmente disponible, por ejemplo con el nombre comercial Exact®0210 de DSM/Exxon Mobil Chemical Joint Venture.

Componente D

50 En el caso del componente D se trata de al menos un homo- o copolímero de poliolefina, que está modificado con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo. Asimismo el componente D es esencial en las composiciones según la invención, dado que también este componente contribuye a la mejora de la compatibilidad entre el polímero termoplástico esencialmente no polar (componente A) y el agente ignífugo en general polar (componente E).

Homo- o copolímeros de poliolefina adecuados, que para proporcionar el componente D se modifican con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, son los homo- o copolímeros denominados componente A. Además de los homo- o copolímeros denominados componente A pueden usarse también copolímeros de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo, que presentan un contenido de > 40 % en peso, tal como se usan como componente B según la presente solicitud.

Por un homo- o copolímero de poliolefina, que está modificado con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, se entenderá especialmente el homo- o copolímero de poliolefina correspondiente, sobre el que se injerta el ácido carboxílico insaturado o el derivado del mismo.

5 De manera especialmente preferente en el caso del homo- o copolímero de poliolefina se trata de polietileno, preferentemente LLDPE o de copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo, preferentemente con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 al 98 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 45 al 80 % en peso, preferentemente de copolímero de etileno-acetato de vinilo preferentemente con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 al 98 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 45 al 80 % en peso.

10 Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico o mezclas de los mismos. Ejemplos del derivado del ácido carboxílico insaturado son ésteres o anhídridos de ácido de los ácidos mencionados anteriormente, siendo especialmente adecuados éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, monoéster de ácido maleico, diéster de ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, monoéster de ácido itacónico, diéster de ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, monoéster de ácido fumárico, diéster de ácido fumárico y mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se usa anhídrido del ácido maleico.

15 Por lo tanto, en el caso del componente D se trata preferentemente de polietileno injertado con un compuesto que contiene grupos carboxilo, especialmente anhídrido del ácido maleico, especialmente LLDPE (MA_g_LLDPE), o copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo injertado con compuestos que contienen grupos carboxílicos, especialmente anhídrido del ácido maleico, con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso, preferentemente copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso (MA_g_EVM).

20 El experto conoce procedimientos de producción adecuados para el componente D. La modificación (injerto) del homo- o copolímero de poliolefina puede realizarse por ejemplo mediante calentamiento y amasado del homo- o copolímero de poliolefina con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo en presencia de un peróxido orgánico. El grado de modificación (injerto) con el ácido carboxílico insaturado o el derivado del mismo asciende en general a del 0,5 al 15 % en peso, con respecto al peso total del componente D.

25 Por ejemplo como componente D es adecuado un LLDPE injertado con anhídrido de ácido maleico, que puede obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Fusabond®EMB-226DY de Dupont o copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con anhídrido del ácido maleico con un contenido de acetato de vinilo de 45 ± 1,5 % en peso, que se encuentra comercialmente disponible por ejemplo con el nombre comercial Levamelt®MA450VP de Lanxess Deutschland GmbH.

Componente E

35 Como componente E se usa en las composiciones según la invención al menos un agente ignífugo. A este respecto, dado que las composiciones según de la presente invención están libres de halógenos, se trata preferentemente de un agente ignífugo libre de halógenos. Preferentemente el agente ignífugo libre de halógenos es al menos un agente ignífugo inorgánico. El experto conoce agentes ignífugos inorgánicos adecuados. Agentes ignífugos inorgánicos preferidos son hidróxido de aluminio (también denominado trióxido de aluminio dihidratado (ATH)), hidróxido de magnesio (MDH), carbonato de magnesio y/o hidroxicarbonato de aluminio y sodio e hidrotalcita.

40 De manera especialmente preferente en las composiciones según la invención se usa como componente E hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio (MDH) y/o carbonato de magnesio, de manera muy especialmente preferente hidróxido de aluminio (ATH) y/o hidróxido de magnesio (MDH). El experto conoce agentes ignífugos adecuados y se encuentran habitualmente comercialmente disponibles. Los agentes ignífugos usados preferentemente mencionados anteriormente hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio pueden usarse de forma no tratada, tal como se encuentran en general comercialmente disponibles o someterse a un tratamiento de superficie. Los ejemplos de un tratamiento de superficie comprenden un tratamiento con un ácido graso, un tratamiento con ácido fosfórico, un tratamiento con titanato o un tratamiento con un agente de acoplamiento de silano, por ejemplo un silano, que presenta, un grupo metacriloxilo, un grupo glicidilo, un grupo amino o un grupo vinilo terminal. El tratamiento de superficie del hidróxido de aluminio o del hidróxido de magnesio puede realizarse a este respecto por ejemplo mediante el mezclado del hidróxido de aluminio o del hidróxido de magnesio con el agente de tratamiento correspondiente según procedimientos conocidos por el experto. Hidróxidos de magnesio tratados con agentes de acoplamiento de silano se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo con los nombres comerciales Kisuma 5L, Kisuma 5N y Kisuma 5P de Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., o Finemag MO-E de TMG Corporation y Magnefin H5A de Albemarle.

55 Hidróxido de aluminio (ATH) adecuado (no tratado) es por ejemplo el hidróxido de aluminio, que puede obtenerse con el nombre comercial Apyral®40CD de Nabaltec. Carbonato de magnesio adecuado puede obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Magfy® de Nuovasima.

La superficie específica (superficie BET) de la carga asciende en general a $< 30 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de 1 a $15 \text{ m}^2/\text{g}$. La superficie específica de hidróxido de aluminio (ATH) asciende de manera especialmente preferente a de 3 a $8 \text{ m}^2/\text{g}$ y la superficie específica de hidróxido de magnesio (MDH) asciende de manera especialmente preferente a de 4 a $8 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 Componente F

Como componente F, las composiciones según la invención pueden contener opcionalmente uno o varios adyuvantes y/o aditivos adicionales. El experto conoce en principio adyuvantes y aditivos adecuados.

Ejemplos de adyuvantes y aditivos adecuados son por ejemplo sustancias que pueden mejorar adicionalmente la capacidad antiinflamable de las composiciones según la invención, por ejemplo compuestos de cianurato de melamina, que pueden obtenerse por ejemplo con los nombres comerciales MCA-0 y MCA-1 de Mitsubishi Chemical, Corp. o con los nombres comerciales MC640 y MC610 de Nissan Chemical Industries, Ltd., estannato de zinc, hidroestannato de zinc o borato de zinc, pudiendo obtenerse borato de zinc por ejemplo con los nombres comerciales Alcanex FRC-500 ($2\text{ZnO}/3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) y FRC-600 de Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd., y estannato de zinc (ZnSnO_3) e hidroestannato de zinc ($\text{ZnSn}(\text{OH})_6$) por ejemplo con los nombres comerciales Alcanex ZS y Alcanex ZHS de Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.

Además, las composiciones según la invención pueden contener por ejemplo antioxidantes, desactivadores de metal, adyuvantes antiinflamables, cargas así como lubricantes.

Antioxidantes adecuados son por ejemplo antioxidantes de la serie de las aminas tales como 4,4'-dioctil-difenilamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina; antioxidantes de la serie de los fenoles tales como tetrakis(3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritilo, 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno; antioxidantes de la serie del azufre tales como bis(2-metil-4-(3-n-alkilthiopropionilo)-5-t-butilfenil)sulfito, 2-mercaptobencimidazol y sales de zinc de los mismos así como pentaeritritil-tetrakis(3-dodecil-tiopropionato).

Ejemplos de desactivadores de metal adecuados son N,N'-bis(3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionil)hidrazina, 3-(N-salicililo)amino-1,2,4-triazol, 2,2'-oxamid-bis-(etil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato).

Ejemplos de adyuvantes antiinflamables así como cargas son negro de humo, arcilla, óxido de zinc, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de molibdeno, óxido de antimonio (III), compuestos de silicio, cuarzo, talco, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y carbón "blanco" (*white carbon*). En una forma de realización preferida las composiciones según la invención contienen además de los componentes A a E carbonato de calcio como componente F. Como carbonato de calcio puede usarse en las composiciones según la invención por ejemplo carbonato de calcio finamente dividido, que puede obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Mikrosöhl® de VK Damman KG.

Ejemplos de lubricantes adecuados son lubricantes de la serie de los hidratos de carbono, de la serie de los ácidos grasos, de la serie de las amidas de ácidos grasos, de la serie de los ésteres, de la serie de los alcoholes así como de la serie de los jabones metálicos, prefiriéndose lubricantes de la serie de los ésteres, de la serie de los alcoholes y de la serie de los jabones metálicos. Además son adecuados como lubricantes estearato de zinc, ácido esteárico así como estearato de magnesio y amidas de ácidos grasos.

Adicionalmente las composiciones según la invención pueden contener como aditivos adicionales polisiloxanos, especialmente polidimetilsiloxano. Por ejemplo pueden obtenerse polidimetilsiloxanos con el nombre comercial Genioplast®SP de Wacker. A este respecto se trata de un polidimetilsiloxano PDMS Masterbatch. En una forma de realización preferida adicional las composiciones según la invención contienen además de los componentes A a E al menos un polisiloxano, especialmente polidimetilsiloxano, como componente F. Se prefiere además que las composiciones según la invención contengan, además de los componentes A a E, tanto carbonato de calcio como al menos un polisiloxano, especialmente polidimetilsiloxano, como componente F.

En una forma de realización preferida la presente invención se refiere por lo tanto a una composición que contiene los siguientes componentes:

a) al menos un copolímero de α -olefina C_2 - C_4 -acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso o una mezcla que contiene al menos un copolímero de α -olefina C_2 - C_4 -acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso y polietileno, preferentemente un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso, preferentemente del 15 a ≤ 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 al 30 % en peso o una mezcla de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≤ 40 % en peso, preferentemente del 15 a ≤ 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 al 30 % en peso y LLDPE, como componente A;

b) al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo del 45 al 98 % en

ES 2 377 378 T3

peso, preferentemente o bien (i) del 40 al 60 % en peso, preferentemente del 40 al 50 % en peso o (ii) del 50 al 90 % en peso, especialmente del 70 al 85 % en peso como componente B;

5 c) al menos un copolímero de etileno-1-octeno preparado mediante catálisis de metalloceno, como componente C;

10 d) LLDPE injertado con anhídrido de ácido maleico o copolímero de etileno-acetato de vinilo injertado con anhídrido del ácido maleico, preferentemente con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso, como componente D;

15 e) hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio (MDH), carbonato de magnesio y/o hidroxicarbonato de aluminio y sodio e hidrotalcita, preferentemente hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio (MDH) y/o carbonato de magnesio, de manera especialmente preferente hidróxido de aluminio (ATH) y/o hidróxido de magnesio (MDH), como componente E; y

f) opcionalmente al menos un adyuvante y/o aditivo seleccionado de otros agentes ignífugos, antioxidantes, desactivadores de metal, adyuvantes antiinflamables, cargas, lubricantes y polisiloxanos, preferentemente carbonato de calcio y/o al menos un polisiloxano, especialmente poldimetilsiloxano, como componente F.

20 El componente A está contenido en las composiciones según la invención preferentemente en una cantidad del 10 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 al 25 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 18 al 24 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes A a E y opcionalmente F.

El componente B está contenido en las composiciones según la invención preferentemente en una cantidad del 3 al 15 % en peso, preferentemente del 5 al 13 % en peso, de manera especialmente preferente del 7 al 12 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes A a E y opcionalmente F.

25 El componente C está contenido en las composiciones según la invención preferentemente en una cantidad del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes A a E y opcionalmente F.

30 El componente D está contenido en las composiciones según la invención preferentemente en una cantidad del 1 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 2 al 8 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 3 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes A a E y opcionalmente F.

El componente E está contenido en las composiciones según la invención preferentemente en una cantidad del 40 al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 70 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 50 al 65 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes A a E y opcionalmente F.

35 El componente F está contenido en las composiciones según la invención preferentemente en una cantidad del 0 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 20 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,5 al 15 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes A a F.

En una forma de realización especialmente preferida la presente invención se refiere por lo tanto a las composiciones mencionadas anteriormente que contienen

40 a) del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 18 al 24 % en peso del componente A;

45 b) del 3 al 15 % en peso, preferentemente del 5 al 13 % en peso, de manera especialmente preferente del 7 al 12 % en peso del componente B;

c) del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 5 % en peso del componente C;

50 d) del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 5 % en peso del componente D;

e) del 40 al 75 % en peso, preferentemente del 45 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 al 65 % en peso del componente E; y

55 f) del 0 al 25 % en peso, preferentemente del 0,1 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 15 % en peso del componente F;

ascendiendo el total de los componentes A a E y dado el caso F al 100 %.

Las composiciones según la invención pueden prepararse según procedimientos conocidos por el experto mediante

la mezcla de los componentes A a E y opcionalmente F. La mezcla puede prepararse a este respecto por ejemplo mediante mezclado de los componentes A a E y opcionalmente F a temperaturas de 25 a 180 °C, preferentemente de 40 a 160 °C. A este respecto el mezclado puede realizarse en todos los dispositivos adecuados y conocidos por el experto, especialmente en una prensa extrusora, preferentemente una prensa extrusora de un solo husillo. Ejemplos de prensas extrusoras de un solo husillo son por ejemplo prensas extrusoras de un solo husillo del tipo de instalaciones Copperion o instalaciones Berstorf.

Las composiciones según la invención son materiales poliméricos, antiinflamables libres de halógenos (HFFR), que pueden procesarse para dar artículos, en los que es importante la seguridad contra incendios. Preferentemente las composiciones según la invención se usan para la producción de materiales aislantes o de revestimiento para cables y conducciones.

Un objeto adicional de la presente invención es por lo tanto el uso de las composiciones según la invención como materiales aislantes o de revestimiento para cables o conducciones así como materiales aislantes o de revestimiento para cables o conducciones que contienen las composiciones según la invención. Las conducciones adecuadas están construidas habitualmente a partir de un conductor (hilo) así como un aislamiento eléctrico. Opcionalmente los conductores pueden presentar además del aislamiento eléctrico también una capa externa como envoltura protectora. Los cables adecuados en el sentido de la presente invención son un grupo de conductores que están envueltos con un material de revestimiento (capa de envoltura).

La composición según la invención puede usarse o bien como aislamiento eléctrico o bien como material de revestimiento (capa de envoltura) en forma de una segunda capa en un conductor o en forma de una capa de envoltura en un cable. Asimismo es posible usar las composiciones según la invención en cada una de estas capas. Preferentemente las composiciones según la invención se usan como materiales de revestimiento (capa de envoltura).

Materiales adecuados para conductores (hilos) usados en los cables o conducciones según la invención son en general cobre o aluminio o en casos particulares también superconductores, prefiriéndose especialmente cobre.

El experto conoce materiales adecuados que, en el caso de que no se use ninguna composición según la invención, se usan como materiales aislantes o materiales de revestimiento.

Un objeto adicional de la presente invención son cables o conducciones que contienen una composición según la invención. Los cables o conducciones pueden producirse por ejemplo mediante recubrimiento por extrusión con la composición según la invención alrededor de un conductor (hilo) o alrededor de un grupo de conductores.

El grosor de las capas formadas a partir de las composiciones según la invención alrededor de un conductor (hilo) o un grupo de conductores no está limitado en general. Grosos preferidos son por ejemplo de 0,3 a 3 mm.

Los siguientes ejemplos explican adicionalmente la invención.

Ejemplos

1. Materiales usados

EVA Escorene® UL 00328 de Exxon Mobil Chemical (contenido de VA: 27 % en peso, índice de flujo fundido (MFI) 3g/10 min, densidad: 0,951 g/cm³)

EVM Levapren® 450 HV, 800 HV de Lanxess Deutschland GmbH (contenido de VA: 45+/-1,5 % en peso, índice de flujo fundido (MFI) (190 °C/2,16 kg): 2,5g/10 min, ML1+4/100 °C: 20+/-4 MU, densidad: 0,99 g/cm³; y contenido de VA: 80+/-1,5 % en peso, índice de flujo fundido (MFI) (190 °C/2,16 kg): 4/10 min, ML1+4/100 °C: 28+/-6MU, densidad: 1,11 g/cm³)

LLDPE modificado con ácido maleico (MA_g_LLDPE) Fusabond® E MB-226DY de DuPont (índice de flujo fundido (MFI) (190 °C/2,16 kg): 1,5g/10 min, densidad: 0,93 g/cm³)

ATH precipitado fino Apyral® 40CD de Nabaltec (Superficie BET: 3,5 m²/g, D50: 1,3 µm, densidad: 2,4 g/cm³)

EVM modificado con ácido maleico (MA_g_EVM) Levamelt® MA 450 VP de Lanxess Deutschland GmbH (contenido de VA: 45+/-1,5 % en peso, índice de flujo fundido (MFI) (190 °C/2,16 kg): 0,8g/10 min, densidad: 1,05 g/cm³)

Estabilizador Irganox® de Ciba

Polidimetilsiloxano PDMS Masterbatch Genioplast® S P de Wacker

Carbonato de calcio fino (CaCO₃) Mikrosöhl® Calcium Carbonate de VK Damman KG (densidad: 2,7 g/cm³)

EOC Plastómero de etileno-octeno Exact® 0210 de DSM/Exxon Mobil Chemical Joint Venture (índice de flujo

fundido (MFI): 10g/10 min, densidad: 0,902 g/cm³)

2. Composiciones

Se preparan las composiciones mencionadas en las tablas 1 y 2 y se someten a ensayo en cuanto a sus propiedades.

5 Tabla 1

Formulaciones de EVA a base de composiciones con el uso de distintos cauchos de EVM y MA_g_LLDPE

Componentes	CA	C1	C2	C4
EVM (VA = 45 % en peso)		9,37		
EVM (VA = 80 % en peso)			9,37	8,42
EVA (VA = 27 % en peso)	29,96	20,59	20,59	18,53
EOC	3,75	3,75	3,75	3,37
MA-g-LLDPE	3,75	3,75	3,75	3,75
ATH (BET 3,5 m ² /g)	61,80	61,80	61,80	55,55
PDMS Masterbatch	0,37	0,37	0,37	0,33
Estabilizador	0,37	0,37	0,37	0,33
Carbonato de calcio (CaCO ₃)				10,10
Total [% en peso]	100,00	100,00	100,00	100,00
Densidad [g/cm ³]	1,513	1,522	1,546	1,616

La composición CA es un ejemplo de comparación, que no contiene componente B. Las composiciones C1, C2 y C4 son según la invención.

10 Tabla 2

Formulaciones de EVA a base de composiciones con el uso de distintos cauchos de EVM y MA_g_EVM

Componentes	C5
EVM (VA = 45 % en peso)	9,37
EVA (VA = 27 % en peso)	20,59
EOC	3,75
MA-g-EVM (VA = 45 % en peso)	3,75
ATH (BET 3,5 m ² /g)	61,80
PDMS Masterbatch	0,37
Estabilizador	0,37
Carbonato de calcio (CaCO ₃)	
Total [% en peso]	100,00
Densidad [g/cm ³]	1,522

La composición 5 es según la invención.

3. Ajuste de las composiciones

- 15 Los componentes individuales se combinan en una mezcladora interna (GK 1,5E de Werner & Pfleiderer). Las condiciones de combinación se indican en la siguiente tabla.

Tabla 3

Temperatura	60 °C
Velocidad de rotor	50 rpm
Adición del polímero/de los polímeros	30 s
Adición de cargas y aditivos	90 s
Barrido	60 s
Mezclado	60 s
Tiempo total	240 s

- 20 Las composiciones se granulan y a continuación se secan durante 3 horas a 80 °C antes del procesamiento en la prensa extrusora. Tras el secado se extruyen las composiciones en una prensa extrusora Brabender (25 L/D). Los

parámetros de extrusión se indican a continuación.

Compresión de husillo (*Screw Compression*): 2:1
 Tobera de salida 20*2*100 mm
 Temperatura 130-140-145-150 °C

Tabla 4

Velocidad de husillo	85 rpm	C1	C2	C4	C5
Momento de giro	Nm	30,9	33,2	36,2	27,1
Temperatura en fundido T4	°C	160	160	161	160
Presión D1	MPa	23,9	26,5	28,5	23,4
Presión D2	MPa	8,7	9,7	10,4	8,8
Presión D3	MPa	4,3	4,8	5,3	4,4
Producción	g/min	59	61,8	66,6	49,4
Viscosidad en fundido	Pas	604	629	614	710

5 **4. Procedimientos de prueba**

Las composiciones mencionadas en las tablas 1 y 2 se someten a prueba según los siguientes procedimientos ASTM (o procedimientos DIN):

- ASTM E 1354: Calorímetro de cono, 50 kW/m²
- ASTM E 662: NBO Caja de humos (inflamación y no inflamación tal como se representa)
- 10 • ASTM D2863: Índice de oxígeno límite (LOI)
- ASTM D 412 o DIN 53504 prueba de la tracción (*dumbell*)
- ASTM D 2240 Dureza Shore A y D
- ASTM D 471 envejecimiento con aire caliente
- ASTM D 573 Hinchamiento en aceite IRM 902
- 15 • DIN EN ISO 1133 Índice de flujo fundido (MFI)
- ASTM D 1646 Viscosidad Mooney

5. Resultados

5.1 Índice de flujo fundido (MFI) de composiciones, que se preparan con el uso de MA_g_LLDPE (**figura 1**)

CA: Comparación

20 5.2 Índice de flujo fundido (MFI) de la composición que se prepara con el uso de MA_g_EVM (**figura 2**)

5.3 Resistencia a la tracción (*tensile strength*) de composiciones que se preparan con el uso de MA_g_LLDPE (**figura 3**)

CA: Comparación

25 5.4 Resistencia a la tracción (*tensile strength*) de la composición que se prepara con el uso de MA_g_EVM (**figura 4**)

5.5 Alargamiento de rotura (*elongation at break*) de composiciones que se preparan con el uso de MA_g_LLDPE (**figura 5**)

CA: Comparación

30 5.6 Alargamiento de rotura (*elongation at break*) de la composición que se prepara con el uso de MA_g_EVM (**figura 6**)

5.7 Dureza de composiciones que se preparan con el uso de MA_g_LLDPE (**figura 7**)

CA: Comparación

5.8 Dureza de la composición que se prepara con el uso de MA_g_EVM (**figura 8**)

5.9 Comportamiento en inmersión en aceite N° 902 4h, 70 °C de composiciones que se preparan con el uso de MA_g_LLDPE (**figura 9**)

35 CA: Comparación

Significan:

- Peso [%] Variación del peso en %
- Volumen [%] Variación del volumen en %
- TS [%] Variación de la resistencia a la tracción (*tensile strength*) en %
- EB [%] Variación del alargamiento de rotura (*elongation at break*) en %

5.10 Comportamiento en inmersión en aceite N° 902 4h, 70 °C de la composición que se prepara con el uso de MA_g_EVM (**figura 10**)

40

Significan:

Peso [%]	Variación del peso en %
Volumen [%]	Variación del volumen en %
TS [%]	Variación de la resistencia a la tracción (<i>tensile strength</i>) en %
EB [%]	Variación del alargamiento de rotura (<i>elongation at break</i>) en %

5.11 Índice de oxígeno (*limiting oxygen index, LOI*) de composiciones que se preparan con el uso de MA_g_LLDPE (**figura 11**)

5 CA: Comparación

5.12 Índice de oxígeno (*limiting oxygen index, LOI*) de la composición que se prepara con el uso de MA_g_EVM (**figura 12**)

5.13 Alargamiento de rotura (*elongation at break*) a -15 °C de composiciones que se preparan con el uso de MA_g_LLDPE (**figura 13**)

10 CA: Comparación

5.14 Alargamiento de rotura (*elongation at break*) a -15 °C de la composición que se prepara con el uso de MA_g_EVM (**figura 14**)

5.15 Envejecimiento con aire caliente, 10 días a 100 °C de composiciones que se preparan con el uso de MA_g_LLDPE (**figura 15**)

15 CA: Comparación

Significan:

Delta TS: Variación de la resistencia a la tracción (*tensile strength*) en %
 Delta EB: Variación del alargamiento de rotura (*elongation at break*) en %
 Delta H: Variación de la entalpía en %

20 5.16 Envejecimiento con aire caliente, 10 días a 100 °C de la composición que se prepara con el uso de MA_g_EVM (**figura 16**)

Significan:

Delta TS: Variación de la resistencia a la tracción (*tensile strength*) en %
 Delta EB: Variación del alargamiento de rotura (*elongation at break*) en %
 Delta H: Variación de la entalpía en %

25

5.17 Prueba de incendio (*calorímetro de cono*)

Tabla 5

Composición	t(ig) [s]	HRR (pico) [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	HRR (180) [kW/m ²]	HRR (300) [kW/m ²]	MLR [g/s*m ²]	EHC [MJ/kg]	SPR [m ² /s]	SEA [m ² /kg]
C1	52	214,16	29,07	128,35	90,44	6,4	26,07	0,0060	236,93
C2	46,3	215,38	23,42	107,97	73,64	4,6	21,62	0,0068	309,98
C4	48,7	194,94	22,80	102,41	67,31	5,5	21,97	0,0048	211,78
C5	50	269,71	23,23	108,24	72,39	5,4	21,65	0,0015	198,45

En la tabla 5 se resumen los datos del calorímetro de cono. Los datos comprenden:

t(ig) en [s]	Tiempo hasta la inflamación (TTI)
HRR (pico) en [kW/m ²]	Tasa de liberación de calor máxima (<i>peak heat release rate</i> , PHRR)
THR en [MJ/m ²]	Tasa de liberación de calor total (<i>total heat release rate</i> , THR)
HRR (180) en [kW/m ²]	Tasa de liberación de calor media tras 180 s
HRR (300) en [kW/m ²]	Tasa de liberación de calor media tras 300 s
MLR en [g/s*m ²]	Tasa de pérdida de masa (<i>mass loss rate</i> , MLR)
EHC en [MJ/kg]	Entalpía de calor de combustión (<i>enthalpie heat of combustion</i> , EHC)
SPR en [m ² /s]	Tasa de producción de humo (<i>smoke production rate</i> , SPR)
SEA en [m ² /kg]	Densidad de humo (<i>smoke density</i> , SEA)

5.18 Prueba de flexión en frío a -15 °C

Mezclas C1, C2, C4 y C5: aptas

5 5.19 Resistencia a la tracción (*tensile strength*) a -15 °C de composiciones que se preparan con el uso de MA_g_LLDPE

En la **figura 17** adjunta están representadas curvas de resistencia a la tracción a -15 °C de las composiciones CA, C1, C2 y C4. En la **figura 17** significan:

Eje x	Alargamiento en %
Eje y	Tracción (<i>stress</i>) en MPa
Cruces grises	Curva de resistencia a la tracción a -15 °C de la mezcla C1
Cuadrados negros	Curva de resistencia a la tracción a -15 °C de la mezcla CA (comparación)
Triángulos grises	Curva de resistencia a la tracción a -15 °C de la mezcla C2
x negras	Curva de resistencia a la tracción a -15 °C de la mezcla C4

10 5.20 Resistencia a la tracción (*tensile strength*) a -15 °C de la composición que se prepara con el uso de MA_g_EVM

En la **figura 18** adjunta está representada la curva de resistencia a la tracción a -15 °C de la composición C5. En la **figura 18** significan:

Eje x	Alargamiento en %
Eje y	Tracción (<i>stress</i>) en MPa
Cuadrados negros	Curva de resistencia a la tracción a -15 °C de la mezcla C5

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen
 - a) al menos un polímero termoplástico como componente A;
 - 5 b) al menos un copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso, como componente B;
 - c) al menos un plastómero preparado mediante catálisis de metaloceno, a base de etileno y al menos una olefina C₄-C₈ como componente C, siendo el componente C diferente del componente A;
 - d) al menos un homo- o copolímero de poliolefina, que está modificado con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, como componente E;
 - 10 e) al menos un agente ignífugo como componente E; y
 - f) dado el caso uno o varios adyuvantes y/o aditivos adicionales como componente F.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** contiene los siguientes componentes:
 - a) al menos un copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de \leq 40 % en peso o una mezcla que contiene al menos un copolímero de α -olefina C₂-C₄-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de \leq 40 % en peso y polietileno, preferentemente un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de \leq 40 % en peso, preferentemente del 15 a \leq 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 al 30 % en peso o una mezcla de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de \leq 40 % en peso, preferentemente del 15 a \leq 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 al 30 % en peso y LLDPE, como componente A;
 - 15 b) al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo del 45 al 98 % en peso, preferentemente o bien (i) con un contenido de acetato de vinilo del 40 al 60 % en peso, preferentemente del 40 al 50 % en peso o (ii) con un contenido de acetato de vinilo del 50 al 90 % en peso, especialmente del 70 al 85 % en peso, como componente B;
 - 20 c) al menos un copolímero de etileno-1-octeno preparado mediante catálisis de metaloceno, como componente C;
 - d) LLDPE injertado con anhídrido de ácido maleico o copolímero de etileno-acetato de vinilo injertado con anhídrido de ácido maleico preferentemente con un contenido de acetato de vinilo de > 40 % en peso, como componente D;
 - 30 e) hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio (MDH), carbonato de magnesio y/o hidroxicarbonato de aluminio y sodio e hidrotalcita, preferentemente hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio (MDH) y/o carbonato de magnesio, de manera especialmente preferente hidróxido de aluminio (ATH) y/o hidróxido de magnesio (MDH), como componente E; y
 - 35 f) dado el caso al menos un adyuvante y/o aditivo seleccionado de otros agentes ignífugos, antioxidantes, desactivadores de metal, adyuvantes antiinflamables, cargas, lubricantes y polisiloxanos, preferentemente carbonato de calcio y/o al menos un polisiloxano, especialmente poldimetilsiloxano, como componente F.

3. Composiciones según la reivindicación 1 ó 2 que contienen
 - a) del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 18 al 24 % en peso del componente A;
 - 40 b) del 3 al 15 % en peso, preferentemente del 5 al 13 % en peso, de manera especialmente preferente del 7 al 12 % en peso del componente B;
 - c) del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 5 % en peso del componente C;
 - 45 d) del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 5 % en peso del componente D;
 - e) del 40 al 75 % en peso, preferentemente del 45 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 al 65 % en peso del componente E; y
 - 50 f) del 0 al 25 % en peso, preferentemente del 0,1 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 15 % en peso del componente F;

ascendiendo el total de los componentes A a E y dado el caso F al 100 % en peso.

4. Procedimiento para la preparación de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los componentes A a E y dado el caso F se mezclan entre sí.

5. Uso de composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 3 como materiales aislantes o de revestimiento para cables o conducciones.

6. Materiales aislantes o de revestimiento para cables o conducciones que contienen una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3.

7. Cables o conducciones que contienen una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3.

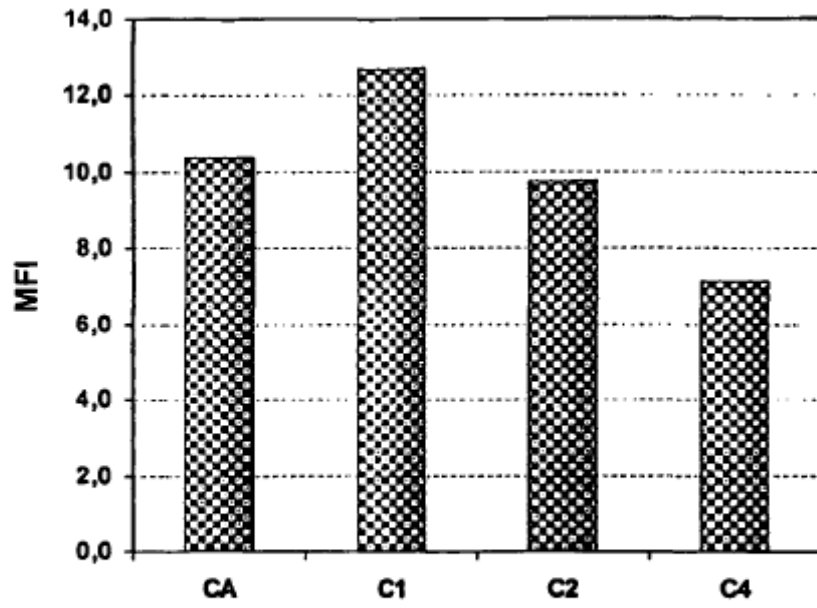


Fig. 1

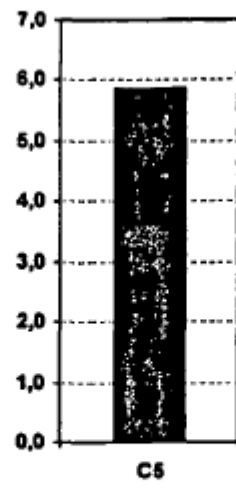


Fig. 2

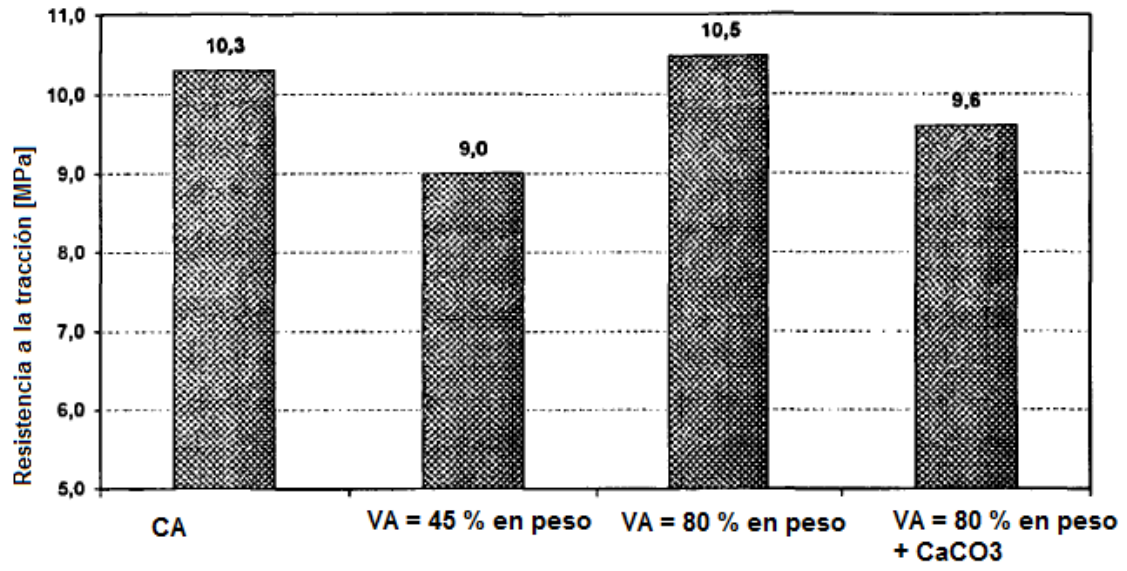


Fig. 3

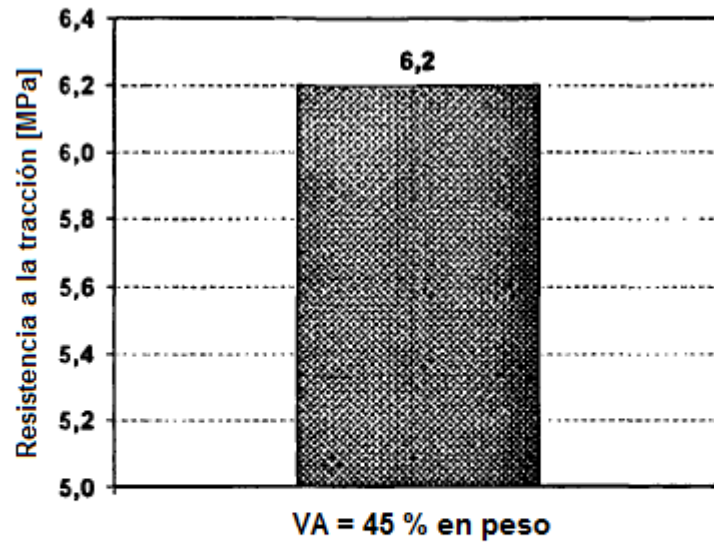


Fig. 4

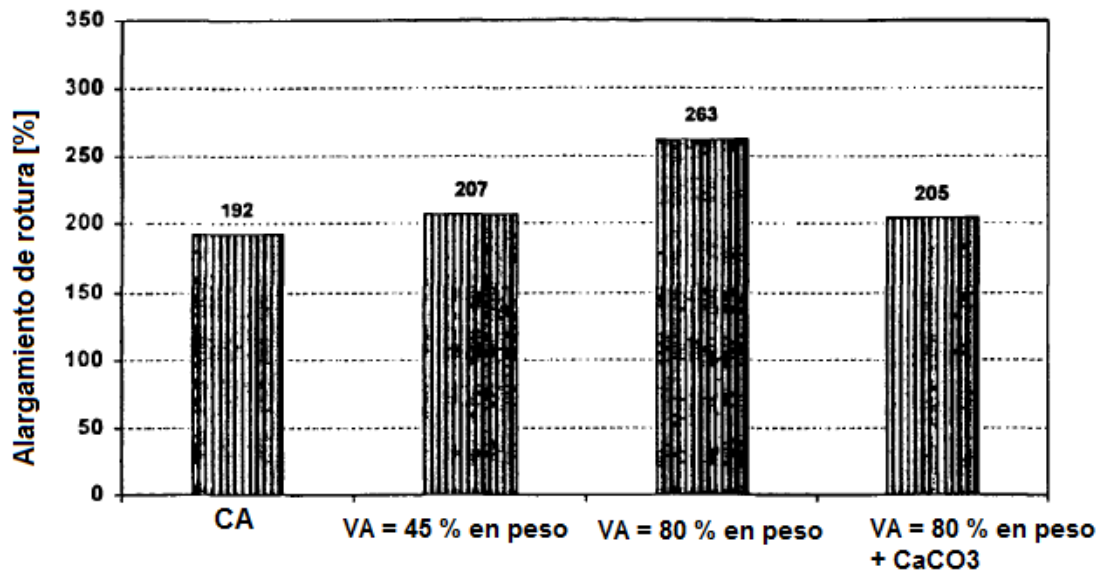


Fig. 5

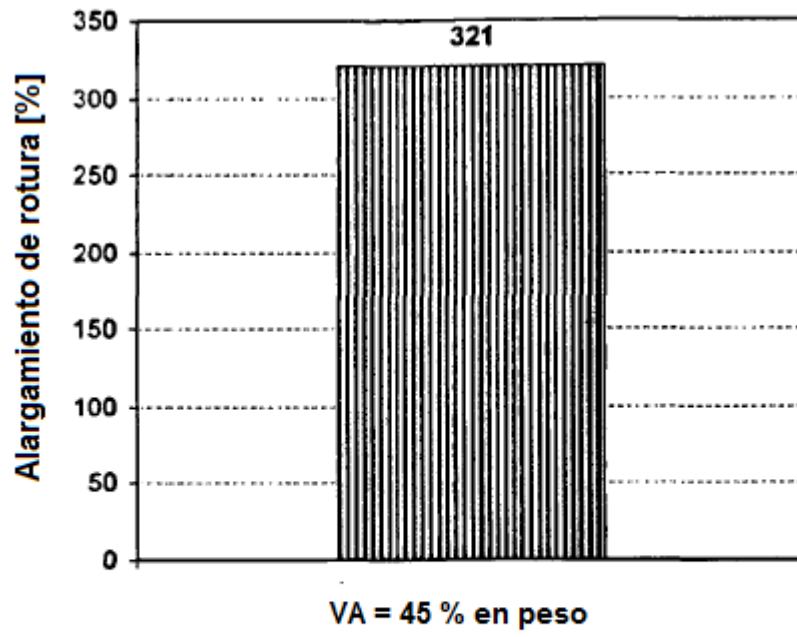


Fig. 6

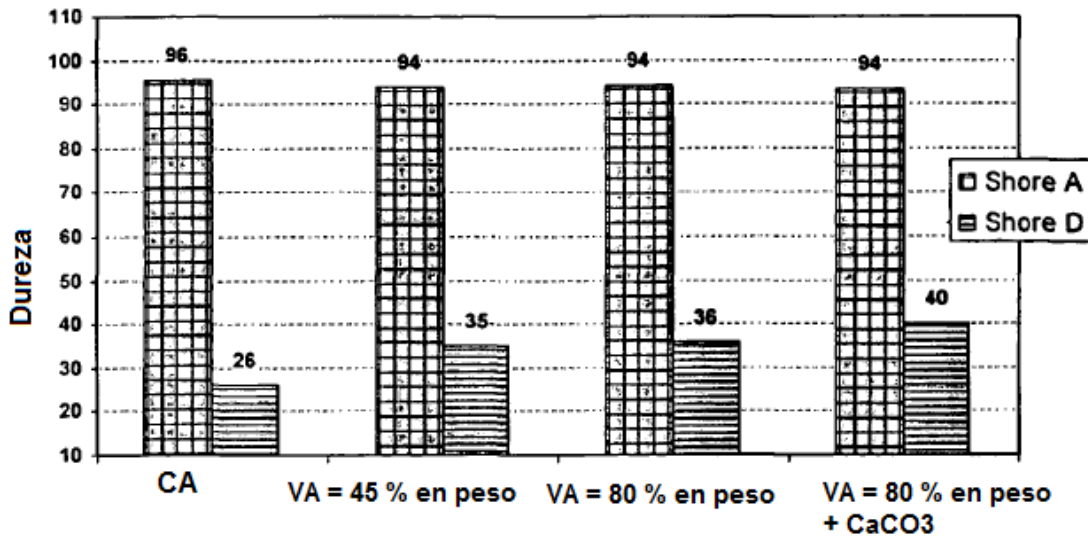


Fig. 8

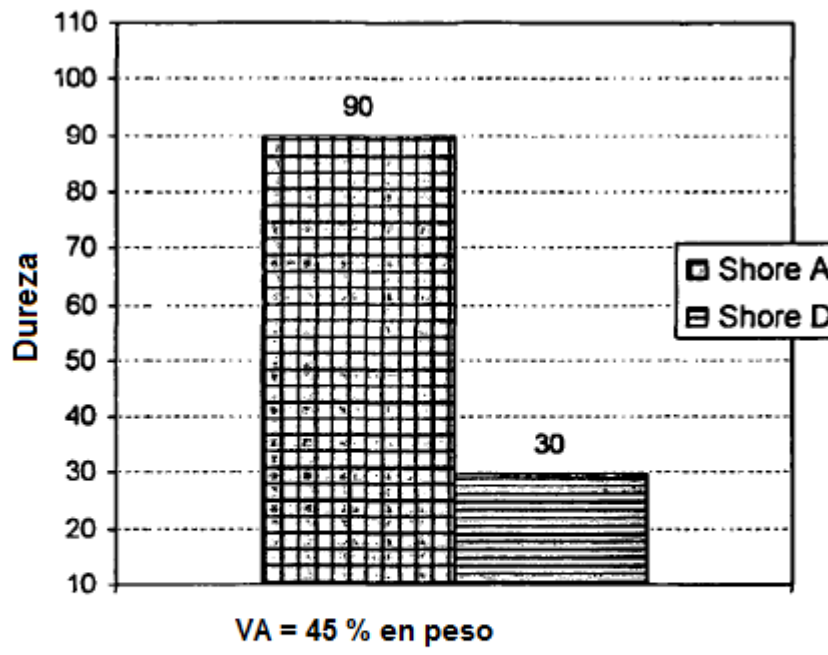


Fig. 8

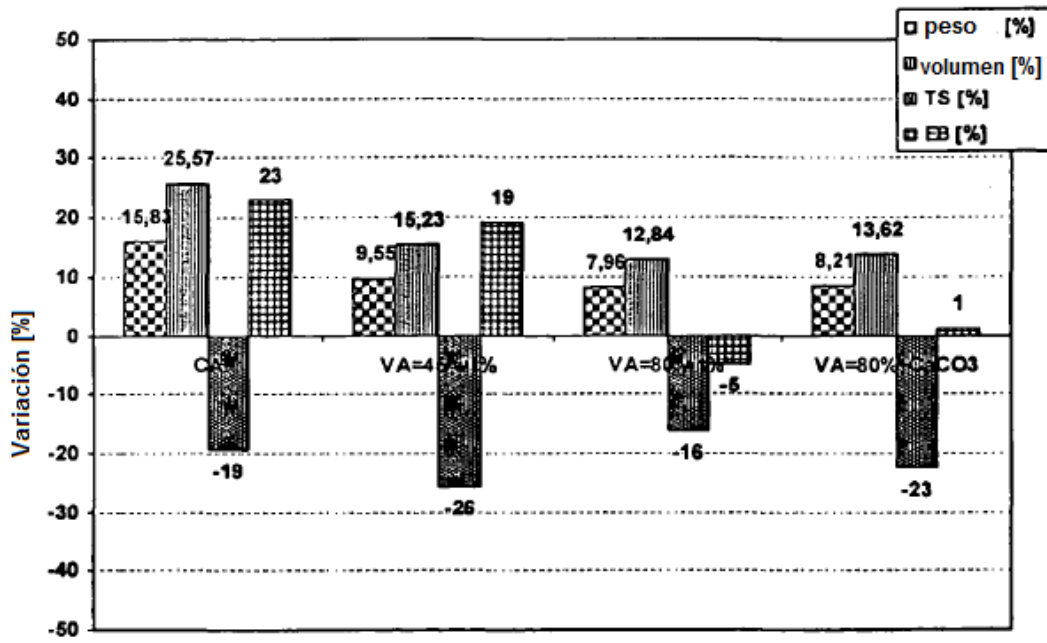


Fig. 9

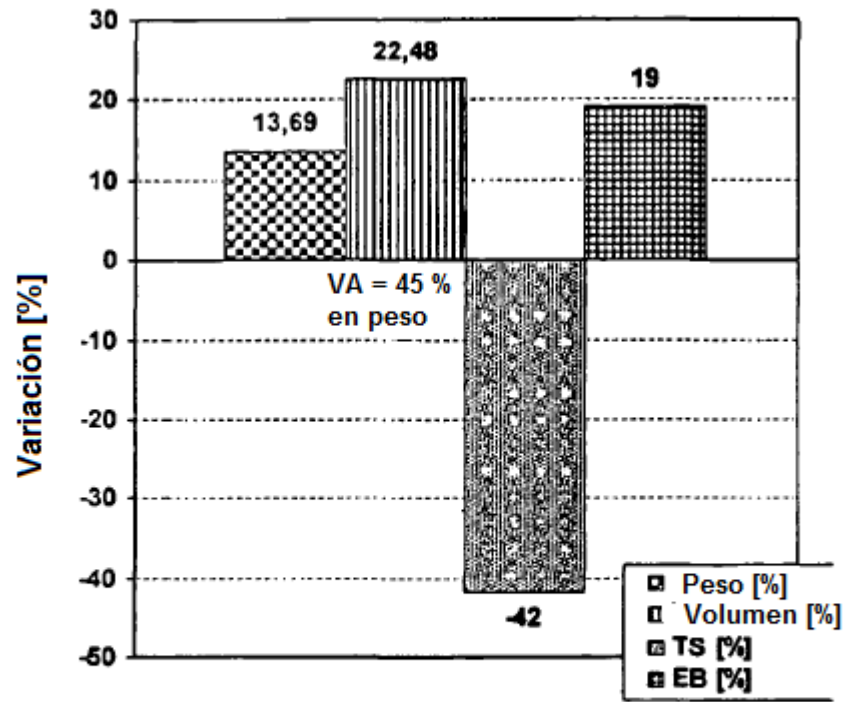


Fig. 10

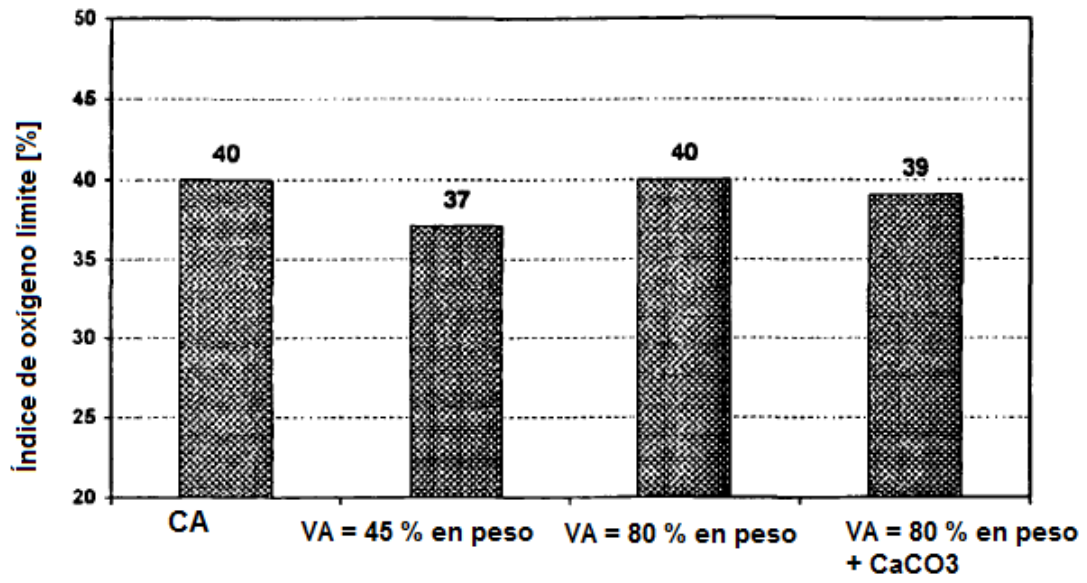


Fig. 11

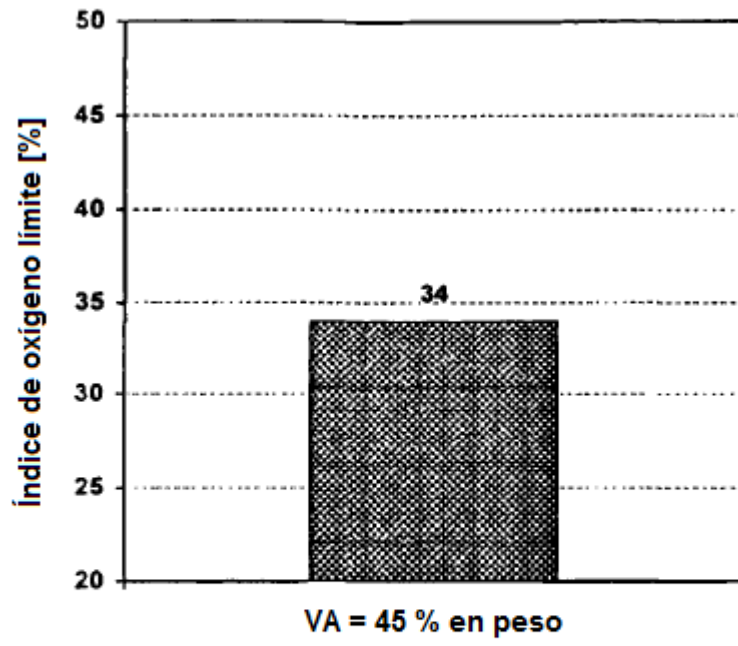


Fig. 12

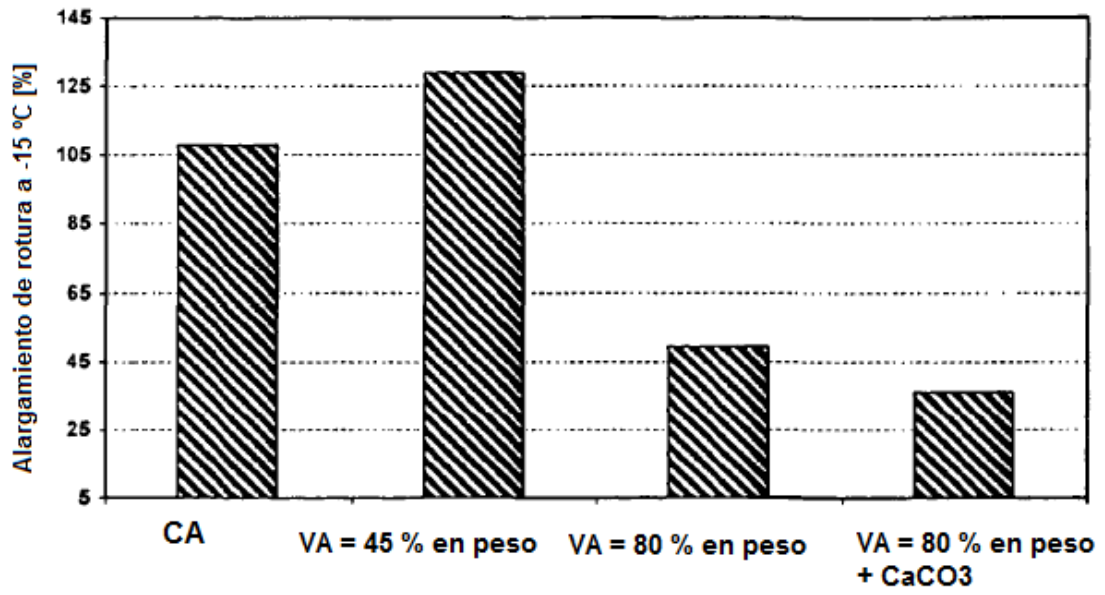


Fig. 13

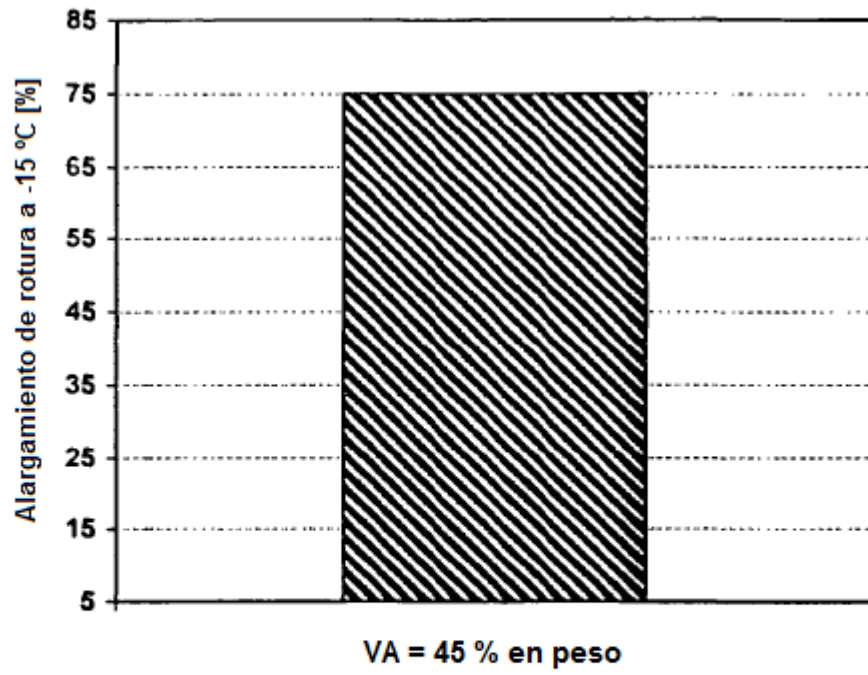


Fig. 14

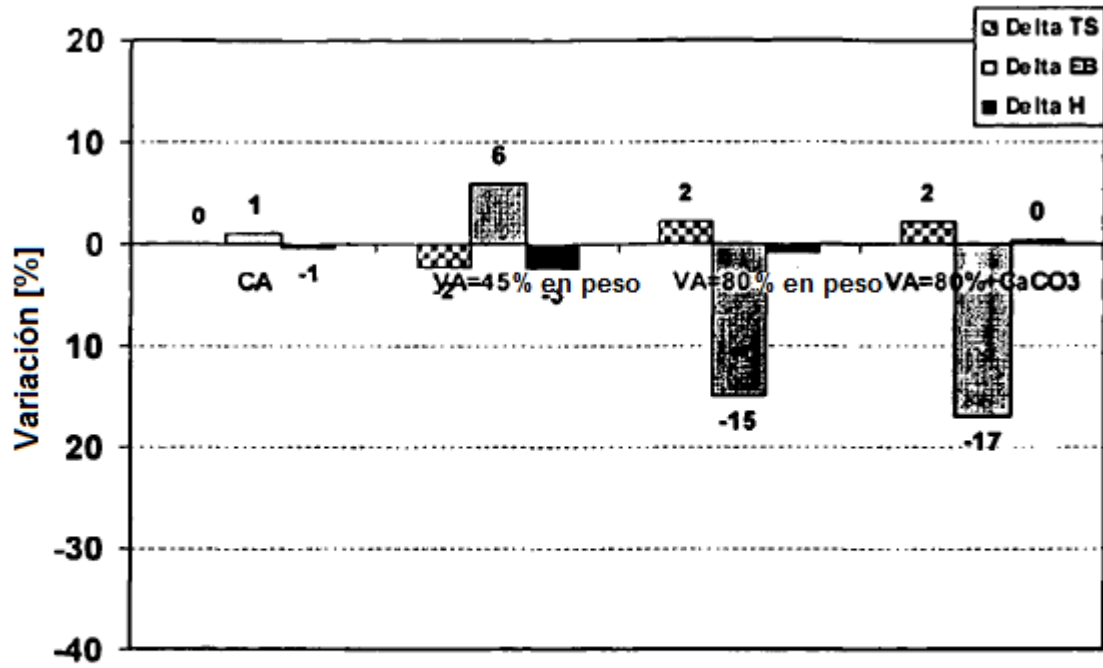


Fig. 15

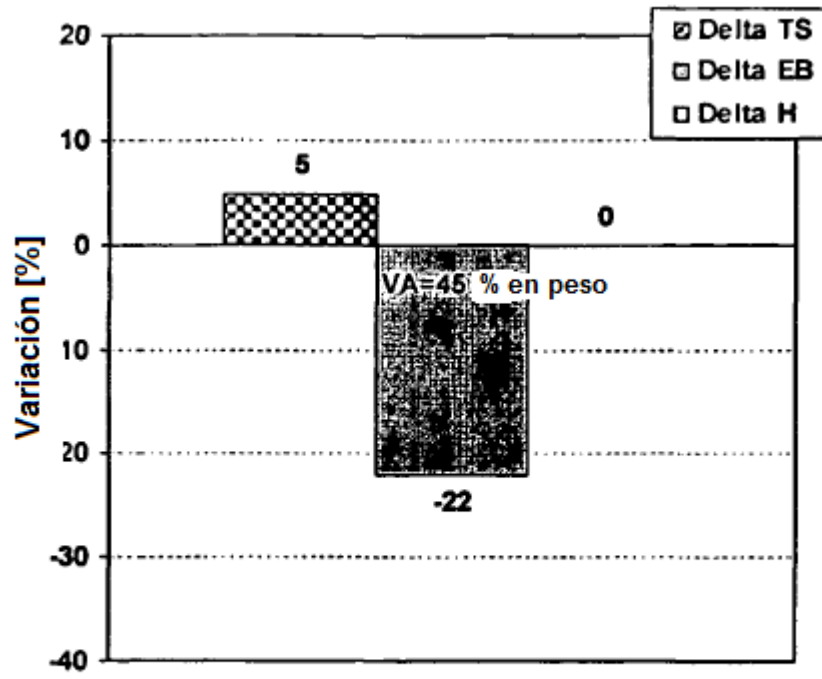


Fig. 16

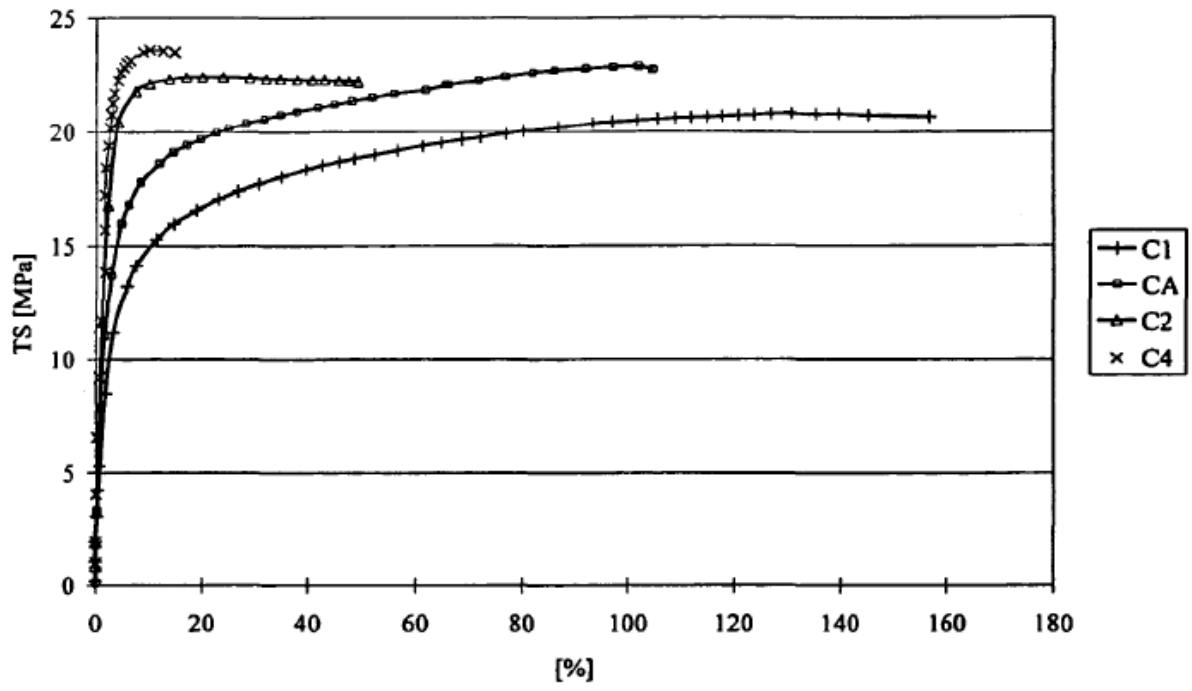


Fig. 17

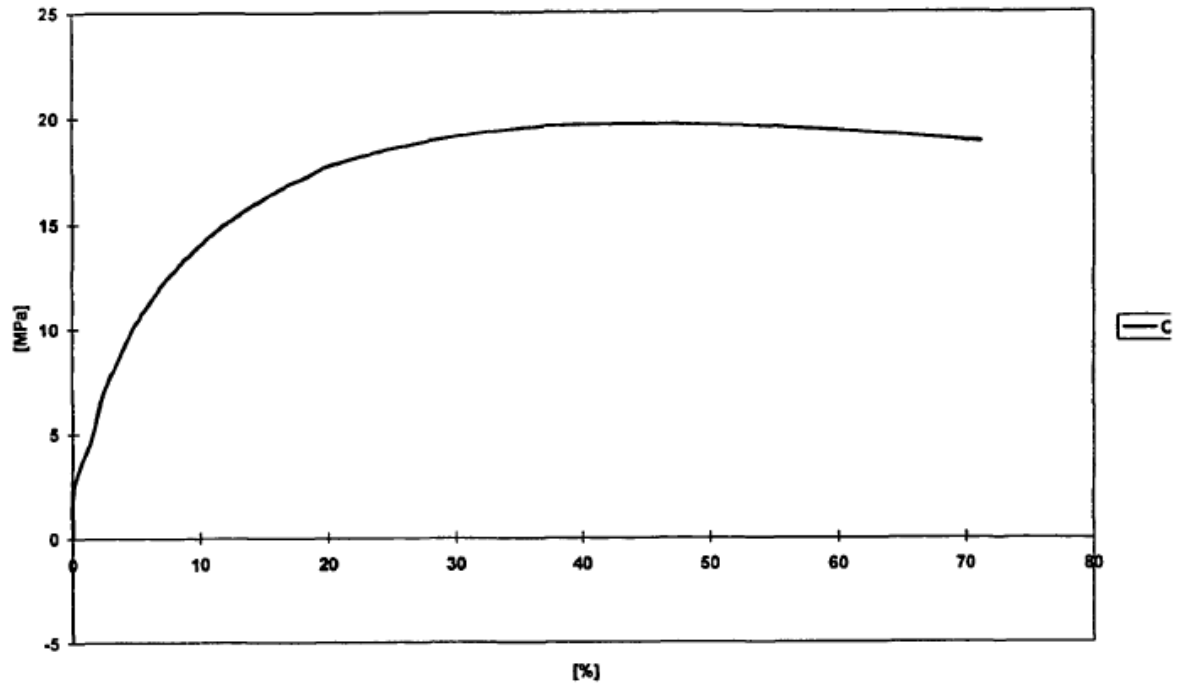


Fig. 18