

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 815**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C09J 123/06 (2006.01)

C09J 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2010 E 10707609 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2384352**

54 Título: **Composición adhesiva a base de polietileno injertado**

30 Prioridad:

30.01.2009 FR 0950569

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

03.04.2013

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**GERBAULET, ARNAUD;
DEVISME, SAMUEL y
QUILLET, LAURENT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 399 815 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 adhesiva a base de polietileno injertado

Campo de la invención

La presente invención tiene por objeto una composición adhesiva que comprende polietileno injertado.

- 5 Esta composición permite la fabricación de estructuras multicapa que se pueden utilizar como estructuras protectoras de tubos, pudiendo utilizarse estos tubos, por ejemplo, para la fabricación de oleoductos o de gasoductos.

Estado de la técnica

- 10 El incremento de la demanda energética mundial exige la construcción de nuevos oleoductos y de gasoductos con el fin de permitir el tránsito del petróleo y del gas desde los países productores hacia los países consumidores. Estos oleoductos y gasoductos están fabricados a partir de tubos metálicos conectados entre sí. Estos tubos metálicos están, por lo general, protegidos del entorno exterior mediante revestimientos con el fin de impedir su corrosión, por ejemplo mediante un revestimiento de poliolefina (por lo general de polipropileno o de polietileno). Como las poliolefinas no se adhieren al metal, se utilizan por lo general unas capas intermedias que permiten la aplicación del
15 revestimiento de poliolefina. Por ejemplo, se pueden utilizar unas capas intermedias de resina epoxi y de composición adhesiva a base de poliolefina, también denominada « ligante » en la presente descripción.

En la figura 1, se ha representado un ejemplo de tubo metálico hueco (1) recubierto con una estructura protectora multicapa. En esta figura, esta estructura protectora está compuesta de la siguiente manera, partiendo de la superficie metálica del tubo, una capa de resina epoxi (3), una capa de ligante (5) y una capa de poliolefina (7).

- 20 Para que estas estructuras se puedan utilizar en la construcción de oleoductos o de gasoductos, es necesario que se homologuen en cada uno de los países en los que se tienen que utilizar. Por lo general, la homologación consiste en una medición de la adherencia entre la capa de revestimiento de poliolefina y la capa de la resina epoxi, confiriéndole esta adherencia la presencia de ligante entre las dos capas. Las condiciones de esta homologación pueden ser diferentes para cada país. Según los países, las dos capas deben adherirse a temperatura ambiente y/o
25 a alta temperatura, es decir 80 °C. Es, por lo tanto, necesario fabricar ligantes que se adhieran tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, con el fin de poder utilizarlos en todos los países, sea cual sea el protocolo de homologación.

- 30 En la técnica anterior ya se han descrito composiciones de ligante. Por ejemplo, en el documento WO 2006125913 se describe un ligante que comprende una mezcla de un polietileno (PE) con una densidad comprendida entre 0,94 y 0,98 con un polipropileno, estando dicha mezcla co-injertada con un monómero funcional insaturado y que se puede diluir en un polietileno no injertado con una densidad comprendida entre 0,94 y 0,98. Este ligante se utiliza para la fabricación de tubos en la construcción de oleoductos.

Este ligante presente una buena adherencia a temperatura ambiente hasta 80 °C.

- 35 Para medir esta adherencia, en una primera etapa, una vez formado el tubo se recorta una lengüeta por medio de una espátula o de un buril: esto constituye la etapa de « cebado ». Esta lengüeta se recorta al nivel del ligante, entre las capas de resina epoxi y de poliolefina. En una segunda etapa, se mide la fuerza de adherencia fijando una mordaza sobre la lengüeta formada en la primera etapa: al estirar de la lengüeta se mide la fuerza de pelado. Además de una buena adherencia, es por lo tanto necesario que la etapa de cebado de la lengüeta sea fácil. Para
40 los ligantes cuyo cebado no es posible a temperatura ambiente, es necesario realizarlo tras calentar el tubo. Este calentamiento constituye una etapa adicional de manipulación. Además, los protocolos de homologación en algunos países prohíben dicho calentamiento, lo que impide, por lo tanto, el uso de estos ligantes en estos países. Ahora bien, el cebado no es fácil e incluso puede resultar imposible a temperatura ambiente con el ligante que se describe en ese documento.

- 45 En el documento EP 1043375 se da a conocer otra composición de ligante, comprendiendo este ligante una mezcla de un polietileno con una densidad comprendida entre 0,935 y 0,980 con un polímero seleccionado entre los elastómeros, los polietilenos de muy baja densidad, estando dicha mezcla co-injertada con un ácido carboxílico insaturado y diluido en un polietileno con una densidad comprendida entre 0,93 y 0,95. Este ligante se puede utilizar para formar una estructura multicapa, por ejemplo, en los embalajes flexibles o los depósitos de gasolina y no se refiere a los tubos metálicos que se utilizan para la fabricación de oleoductos.

- 50 También existen unas composiciones a base de polietileno obtenido mediante la catálisis de metaloceno injertado. Estas composiciones presentan unas propiedades adhesivas mejoradas con respecto a los polietilenos injertados

obtenidos mediante la polimerización radicalaria o mediante catálisis de tipo Ziegler-Natta, estando estos reagrupados en este documento bajo la denominación « no-metaloceno ». Los polietilenos obtenidos mediante catálisis de metaloceno, que son por lo general los polímeros de etileno que comprenden comonomeros alfa-olefina, presentan una distribución de peso molecular más baja que los polietilenos no-metaloceno. Por otra parte, el reparto de los comonomeros alfa-olefina en el interior de la cadena de polietileno metalocénico es más uniforme que en las diferentes cadenas de polietileno no metalocénico. Por último, las diferentes cadenas de polietileno metalocénico comprenden menos cadenas largas ramificadas que las cadenas de polietileno no metalocénico. Estas propiedades intrínsecas conducen a unas propiedades físico-químicas de los polietilenos metalocénicos, por ejemplo de fluidez en estado fundido, diferentes de las de los polietilenos no metalocénicos.

Entre los documentos que describen una composición adhesiva a base de polietileno metalocénico injertado, se puede citar, por ejemplo, el documento WO 97/27259 en el cual se describe una composición adhesiva que comprende un polietileno no metalocénico, con entre un 5 y un 35 % en peso de la composición de un polietileno metalocénico particular injertado y eventualmente hasta un 30 % en peso de un elastómero hidrocarbonado. Sin embargo, este documento no describe una composición adhesiva que siga siendo eficaz a alta temperatura y que permita un cebado fácil a temperatura ambiente tal y como se ha descrito con anterioridad. Se describe también otra composición adhesiva en el documento WO 99/37730, comprendiendo esta composición un copolímero de etileno y de un monómero etilénico que lleva una función polar de tipo éster, con entre un 5 y un 35 % en peso de la composición de un polietileno metalocénico particular injertado y eventualmente hasta un 30 % en peso de un elastómero hidrocarbonado. Estas formulaciones adhesivas comprenden de este modo al menos un 65 % en peso de copolímero de etileno y de un monómero etilénico que lleva una función polar de tipo éster y de elastómero; estas presentan una baja adhesividad a alta temperatura, lo que impide poder utilizarlas cuando las homologaciones exigen una adhesión a alta temperatura.

Existe, por lo tanto, hoy en día la necesidad de encontrar nuevas composiciones de ligante que permitan la fabricación de estructuras multicapa útiles para la construcción de oleoductos o de gasoductos. De manera más particular, es necesario que estos ligantes permitan obtener una buena adherencia con las capas que se le unen directamente a temperatura ambiente así como a alta temperatura, y que el cebado para la medición de esta adherencia sea fácil a temperatura ambiente.

Resumen de la invención

La invención se refiere precisamente a una nueva composición, a base de polietileno (B) no injertado obtenido mediante catálisis de metaloceno, que permite resolver los inconvenientes que se han expuesto con anterioridad. Esta composición comprende con respecto a su masa total:

- entre un 1 y un 40 % de un polietileno (A) injertado con un monómero funcional insaturado o una mezcla de un polietileno (A1) con un segundo polímero (A2) diferente de (A1), estando esta mezcla de (A1) y (A2) coinjertada con un monómero funcional insaturado, estando comprendido el contenido en masa de monómero funcional con respecto a (A) en el intervalo que va de 30 a 100.000 ppm;
- entre un 25 y un 98 % de un polietileno (B) no injertado obtenido mediante catálisis de metaloceno con una densidad que va de 0,900 a 0,965;
- entre un 1 y un 35 % de un producto elastomérico (C).

Esta nueva composición presenta una buena adherencia a temperatura ambiente o a alta temperatura (por ejemplo 80 °C) con numerosos soportes, por ejemplo, soportes de polietileno o de resina epoxi. Se considera, por lo general, que la adherencia a temperatura ambiente es buena cuando la fuerza de pelado es al menos superior a 250 N/cm de conformidad con la norma NF A 49-710. Por lo general se considera que la adherencia a 80 °C es buena cuando la fuerza de pelado es al menos superior a 100 N/cm (NF A 49-710). La composición se puede utilizar en cualquier tipo de estructura multicapa. Una utilización preferente de esta composición es en el revestimiento de tuberías (*pipe coating*) que integran estructuras que comprenden una capa de polietileno. La presente invención es en particular útil para las superficies metálicas revestidas de polietileno (PE). La solicitante ha descubierto que este ligante permite la formación de estructuras multicapa que presentan excelentes propiedades de adherencia entre las diferentes capas, presentando al mismo tiempo un coste de fabricación poco elevado. El cebado de la estructura es fácil, en particular para las estructuras de tipo resina epoxi/ligante/revestimiento de PE. A continuación se describen diferentes modos preferentes de realización de la invención; hay que señalar que estos diferentes modos se pueden combinar entre sí.

De manera ventajosa, la composición de acuerdo con la invención comprende, con respecto a su masa total, entre un 10 y un 30 % en masa del polietileno injertado o de la mezcla co-injertada (A), entre un 40 y un 80 % del polietileno no injertado (B), y entre un 10 y un 30 % en masa del producto elastomérico (C).

La densidad del polietileno (B) puede ser de manera ventajosa superior o igual a 0,925, por ejemplo comprendida entre 0,930 y 0,960.

De manera preferente, el polietileno (B) comprende al menos un 95 % en moles de etileno.

5 De manera preferente, el monómero funcional injertado en el polietileno o en la mezcla co-injertada (A) es un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido insaturado de este ácido.

En el caso de que el polímero (A) sea una mezcla co-injertada, este comprende de manera preferente entre 90 y 20 partes de polietileno (A1) y entre 10 y 80 partes de polímero (A2).

10 El polímero (A2) es de manera ventajosa una poliolefina. Esta poliolefina se selecciona, de manera preferente, entre los homopolímeros y los copolímeros del etileno y/o del propileno. De manera más preferente, la poliolefina (A2) es un homopolímero o un copolímero del etileno y de alfa-olefina diferente de (A1).

De acuerdo con un modo de realización, el polímero (A) es una mezcla co-injertada de un polietileno metalocénico (A1) y de un polietileno de baja densidad lineal (A2) no metalocénico.

De preferencia, la densidad de (A1) está comprendida en el intervalo que va de 0,860 a 0,96 g/cm³. De manera preferente, la densidad de (A2) está comprendida en el intervalo que va de 0,9 a 0,94 g/cm³.

15 De manera preferente, el producto elastomérico (C) tiene un módulo de flexión inferior a 100 MPa, midiéndose este módulo de conformidad con la norma ISO 178: 2001.

De acuerdo con una primera versión de la invención, el producto elastomérico (C) se selecciona entre los copolímeros etileno-(meta)acrilato de alquilo o terpolímeros etileno (met)acrilatos de alquilo-anhídrido maleico.

20 De acuerdo con una segunda versión de la invención, el producto elastomérico (C) es un copolímero del etileno con una alfa-olefina cuya densidad está en el intervalo que va de 0,860 a 0,900, como los copolímeros de etileno y de propileno, como por ejemplo los cauchos etileno-propileno que comprenden un dieno (EPDM), los cauchos etileno-propileno que no comprenden dieno (EPR) o los polietilenos de muy baja densidad (PETBD).

De acuerdo con una versión preferente de la invención, la composición comprende:

- 25
- entre un 10 y un 30 % en masa de la mezcla co-injertada (A) de un polietileno obtenido mediante catálisis de metaloceno (A1) con un polietileno obtenido mediante catálisis Ziegler-Natta (A2), estando esta mezcla de (A1) y (A2) co-injertada con anhídrido maleico, estando comprendido el contenido en masa de monómero funcional con respecto a (A) en el intervalo que va de 30 a 100.000 ppm;
 - entre un 40 y un 80 % del polietileno metalocénico no injertado(B) con una densidad que va de 0,900 a 0,965; y
 - entre un 10 y un 30 % en masa de un copolímero etileno-(met)acrilato de alquilo (C).

30 Otro objeto de la invención es una película de la composición de acuerdo con la invención.

La invención también se refiere a una estructura multicapa que comprende al menos una capa de composición de acuerdo con la invención sobre al menos otra capa denominada « capa soporte ».

De acuerdo con una primera variante de estructura de acuerdo con la invención, la capa soporte comprende una poliolefina, siendo esta poliolefina de manera preferente un polietileno.

35 De acuerdo con una segunda variante de estructura de acuerdo con la invención, la capa soporte comprende una resina epoxi.

Una estructura preferente de la invención comprende una capa de la composición, estando comprendida dicha capa entre una primera capa soporte que comprende una resina epoxi y una segunda capa soporte que comprende polietileno.

40 La invención también se refiere al uso de la composición o de una estructura de acuerdo con la invención en tubos, en particular para la protección frente a la corrosión de tubos metálicos.

La invención también tiene por objeto un tubo recubierto por la estructura de acuerdo con la invención. Este tubo es,

de preferencia, metálico. De manera muy preferente, el tubo está recubierto por una estructura protectora multicapa que comprende una resina epoxi, una capa de ligante de acuerdo con la invención y una capa de revestimiento de poliolefina, yendo estas capas desde el interior hacia el exterior del tubo.

5 El tubo de acuerdo con la invención se puede utilizar de manera ventajosa para transportar gases o líquidos, de manera más particular productos derivados del petróleo o gases.

Se mostrarán otras ventajas en la lectura de la siguiente descripción.

Descripción de la figura adjunta

10 La descripción que viene a continuación se da únicamente a título ilustrativo y no excluyente en referencia a la figura adjunta, en la cual la figura 1, ya descrita, es una vista en sección que representa un ejemplo de tubo (1) recubierto por una estructura protectora, estando esta estructura protectora sucesivamente compuesta por una capa de resina epoxi (3), de ligante (5) y de poliolefina (7).

Exposición detallada de la invención

La composición de acuerdo con la invención comprende, con respecto a su masa total:

- 15 • entre un 1 y un 40 % de un polietileno (A) injertado con un monómero funcional o una mezcla de un polietileno (A1) con un segundo polímero (A2) diferente de (A1), estando esta mezcla de (A1) y (A2) co-injertada con un monómero funcional, estando comprendido el contenido en masa de monómero funcional con respecto a (A) en el intervalo que va de 30 a 100.000 ppm;
- entre un 25 y un 98 % de un polietileno (B) no injertado obtenido mediante catálisis de metaloceno con una densidad que va de 0,900 a 0,965;
- 20 • entre un 1 y un 35 % de un producto elastomérico (C).

El polietileno (PE) (A) o (A1) puede ser un homopolímero del etileno o un copolímero que comprende al menos un 50 % en moles de etileno y de una segunda alfa-olefina. De manera preferente, el número de moles de etileno es superior al 90 %, de manera más preferente superior al 95 %.

25 En la presente descripción, se entiende por copolímero un polímero que se obtiene mediante la copolimerización de al menos dos co-monómeros diferentes.

Como segunda alfa-olefina capaz de copolimerizar con el etileno, se puede utilizar de manera ventajosa el 1-buteno, el 1-hexeno, el 1-octeno o el 1-deceno.

La densidad del PE (A) o (A1) medida de conformidad con la norma ASTM D 1505 puede ser desde 0,860 hasta 0,96, de manera ventajosa desde 0,900 hasta 0,940, por ejemplo desde 0,910 hasta 0,935.

30 De manera más preferente, el polietileno (A) o (A1) es un polietileno de baja densidad lineal (PEBDL): este polímero se presenta en una forma sustancialmente lineal con un bajo número de cadenas largas. Por cadena larga se entiende una cadena producida durante la polimerización del etileno y no las eventualmente introducidas por la segunda alfa-olefina que ha co-polimerizado con el etileno. De acuerdo con la invención, se considera que el número de cadenas largas es bajo cuando su número medio es inferior o igual a 0,01 por 100 átomos de carbono, de
35 manera preferente inferior o igual a 0,005.

Se puede medir este número de cadenas de carbono utilizando la resonancia magnética nuclear de acuerdo con el método espectroscópico cuantitativo que describe Randall en *Rev. Macromol Chem. Phys.*, C29, páginas 285-297.

Este PEBDL se puede obtener por vía catalítica, utilizando unos catalizadores de tipo Phillips, Ziegler-Natta o de metaloceno.

40 De acuerdo con un modo de realización, el PEBDL es un polietileno metalocénico. En la solicitud, se designa como polietileno metalocénico al PE fabricado en presencia de un catalizador mono-sitio que consiste de manera general por un átomo de un metal que puede ser, por ejemplo, circonio o titanio, y por dos moléculas cíclicas alquilo enlazadas al metal. De manera más específica, los catalizadores de metaloceno están compuestos habitualmente por dos ciclos ciclopentadiénicos enlazados al metal. Estos catalizadores se utilizan frecuentemente con aluminóxanos como cocatalizadores o activadores, de preferencia el metilaluminóxano (MAO). El hafnio también se
45 puede utilizar como metal en el cual se fija el ciclopentadieno. Otros metalocenos pueden incluir metales de

transición de los grupos IV A, V A y VI A. También se pueden utilizar metales de la serie de los lantánidos.

De acuerdo con la invención, la PE (A) o (A1) puede ser un polietileno obtenido mediante catálisis de metaloceno. Este polietileno obtenido mediante catálisis de metaloceno se caracteriza de manera ventajosa por su relación $Mw/Mn < 3$ y, de preferencia, < 2 en la que Mw y Mn designan respectivamente la masa molar media en peso y la masa molar media en número. De manera alternativa, también puede tener un MFR (*melt flow ratio* o relación de índice de fluidez en estado fundido MFI) inferior a 6,53 y una relación Mw/Mn superior a MFR menos 4,63. MFR designa la relación desde el MFI_{10} (MFI a 190 °C con una carga de 10 kg) hasta el MFI_2 (MFI a 190 °C con una carga de 2,16 kg). Otros polietilenos metalocénicos se definen por un MFR igual o superior a 6,13 y una relación Mw/Mn inferior o igual a MFR menos 4,63.

De acuerdo con la invención, la relación de las masas molares medias en peso y en número se puede medir, por ejemplo, mediante cromatografía por permeación de gel (GPC) poniendo al polímero en solución en tetrahidrofurano.

En el caso de que se utilice una mezcla de polietileno (A1) con un segundo polímero (A2), (A2) es diferente de (A1). De manera ventajosa, el polímero (A2) es una poliolefina. La poliolefina se selecciona de manera preferente entre los homopolímeros del etileno o los copolímeros del etileno y de otra olefina, como por ejemplo el 1-buteno, el 1-hexeno, el 1-octeno o el 1-deceno. De manera preferente, el polímero (A2) es un polietileno y de manera más preferente un polietileno de baja densidad lineal. De manera preferente, el PEBDL se obtiene mediante catálisis Ziegler-Natta.

Los catalizadores "Ziegler-Natta" están por lo general constituidos por un compuesto halogenado de un metal de transición de los grupos 4 o 5, por ejemplo el titanio o el vanadio, y por un compuesto alquilado de un metal de los grupos 2, 12, 13, por ejemplo el berilio, el magnesio, el zinc o el aluminio. A título de ejemplo, se puede citar la combinación $TiCl_4$ con $Al(C_2H_5)_3$.

De manera preferente, el PE (A2) se caracteriza por una relación $Mw/Mn > 3$.

La densidad de (A2) puede estar comprendida en el intervalo que va de 0,9 a 0,94, por ejemplo de 0,905 a 0,925.

De acuerdo con una variante más preferente de la invención, (A) es una mezcla de un polietileno (A1) obtenido mediante catálisis de metaloceno y de un polietileno no metalocénico (A2). De acuerdo con esta variante, el polietileno (A2) es de manera preferente un PEBDL. El polietileno (A2) se puede obtener mediante catálisis Ziegler-Natta.

El polietileno (A) o la mezcla de polietileno (A1) y de polímero (A2) está (co-)injetada con un monómero funcional insaturado.

De manera preferente, el monómero funcional insaturado es un monómero seleccionado entre:

- los ácidos carboxílicos insaturados y sus sales, de manera preferente aquellos que comprenden entre 2 y 30 átomos de carbono, por ejemplo el ácido acrílico o el ácido metacrílico y las sales de estos mismos ácidos;
- los anhídridos de ácido carboxílico, de manera preferente aquellos que comprenden entre 4 y 30 átomos de carbono: se pueden seleccionar, por ejemplo, entre los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, ailsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenociclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico.

De manera preferente, se utiliza el anhídrido maleico como monómero funcional insaturado.

La cantidad másica de (A) está comprendida en el intervalo de entre un 1 y un 40 % con respecto a la masa total de la composición, de manera ventajosa entre un 5 y un 40 %, de manera preferente entre un 10 y un 35 %, e incluso entre un 10 y un 30 %.

La reacción de injertado se puede realizar por tanto de acuerdo con un procedimiento discontinuo en solución o, de manera preferente, de acuerdo con un procedimiento continuo con un medio auxiliar de mezcla en estado fundido que son unas técnicas bien conocidas por el experto en la materia. En el caso de un procedimiento de injertado continuo, se utiliza un medio auxiliar de extrusión de los materiales plásticos en estado fundido conocido por el experto en la materia. A título de ejemplo, se pueden citar los mezcladores internos, los mezcladores de cilindros, las extrusoras monotornillo, bitornillo contra o co-rotativas, las co-amasadoras continuas. El medio auxiliar de injertado puede ser uno de los medios auxiliares que se han citado con anterioridad o la asociación de estos, como por ejemplo una co-amasadora asociada a una extrusora monotornillo, una extrusora bi-tornillo corrotativa asociada a una bomba. En el caso de una extrusión, el medio auxiliar comprende, de preferencia, una zona de fusión del

5 polímero, una zona de mezcla y reacción entre las especies presentes y una zona de expansión/desgasificación para eliminar los compuestos volátiles. El medio auxiliar puede estar equipado con un sistema de filtración y/o con un sistema de granulación de cordones o bajo el agua. El polietileno (A) o la mezcla de polietileno (A1) y del polímero (A2) se introduce en presencia de un generador de radicales y del monómero funcional en el medio auxiliar cuya temperatura del cuerpo está regulada, seleccionándose esta temperatura de acuerdo con la cinética de la descomposición del generador de radicales. Se prefiere utilizar como generador de radicales para el injertado continuo las familias de los peróxidos de dialquil, de los hidroperóxidos o de los peroxicetales. De manera preferente, se utiliza una temperatura que va de 100 a 300 °C, de manera más preferente entre 180 y 250 °C.

10 El polietileno, el monómero de injertado y el generador de radicales se pueden introducir de manera simultánea o por separado en el medio auxiliar de extrusión. En particular, el monómero y/o el generador de radicales se pueden introducir de forma simultánea con el polímero en la alimentación principal, o bien por separado en inyección líquida a lo largo del medio auxiliar.

15 En la etapa de inyección, se puede asociar al monómero y/o al generador de radicales una fracción de un disolvente del polímero. Esta fracción de disolvente tiene como objetivo facilitar la mezcla entre las especies reactivas así como la eliminación de los compuestos volátiles durante la etapa de desgasificación.

En la etapa de expansión/desgasificación, se aplica un vacío adaptado a la desvolatilización de los compuestos volátiles, pudiendo ir el nivel de vacío desde unos milibares hasta varios cientos.

El polímero injertado se puede recuperar cuando sale del medio auxiliar de extrusión en forma de granulado por medio de una herramienta de granulación.

20 En el polímero modificado mediante injertado, la cantidad del monómero injertado en el polímero (A) se puede seleccionar de una forma adecuada, por lo general en el intervalo que va de 30 a 100.000 ppm, de preferencia entre 600 y 50.000 ppm, con respecto al peso total del polímero injertado. La cantidad del monómero injertado en el polímero (A) está determinada por la dosificación de las funciones succínicas mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

25 El polietileno (B) no injertado es un polietileno con una densidad comprendida en el intervalo que va de 0,900 a 0,965, es decir que puede ser un polietileno de baja densidad, un PEBDL, un polietileno de densidad media o un polietileno de alta densidad. Este polietileno (B) se puede seleccionar entre los homopolímeros del etileno o los copolímeros del etileno y de otra olefina, como por ejemplo el 1-buteno, el 1-hexeno, el 1-octeno o el 1-deceno. La densidad del PE (B) está comprendida de manera ventajosa en el intervalo que va de 0,900 a 0,960. Esta puede ser superior a 0,925, de manera preferente entre 0,925 y 0,960, por ejemplo entre 0,930 y 0,940. El PE (B) se obtiene mediante catálisis de metaloceno. Un polietileno metalocénico se puede caracterizar de manera ventajosa por una relación $M_w/M_n < 3$ y, de preferencia < 2 , en la cual M_w y M_n designan respectivamente la masa molar media en peso y la masa molar media en número. También se designa como polietileno metalocénico un polietileno con un MFR (*melt flow ratio* o relación de índice de fluidez en estado fundido MFI) inferior a 6,53 y una relación M_w / M_n superior a MFR menos 4,63. MFR designa la relación desde MFI_{10} (MFI a 190 °C con una carga de 10 kg) hasta MFI_2 (MFI a 190 °C con una carga de 2,16 kg). Otros polietilenos metalocénicos se definen por un MFR igual o superior a 6,13 y una relación M_w/M_n inferior o igual a MFR menos 4,63.

La cantidad en masa de (B) con respecto a la masa total de la composición está comprendida en el intervalo que va de un 25 a un 98 %, de manera preferente entre un 40 y un 80 %.

40 De manera ventajosa, el polietileno (B) no injertado comprende al menos un 90 % en moles de etileno, de manera preferente al menos un 95 % en moles de etileno.

El producto elastomérico (C) es diferente de (A) y (B).

45 El producto elastomérico (C) puede tener un módulo de flexión inferior o igual a 100 MPa, de manera preferente inferior o igual a 80 MPa, de manera más preferente inferior o igual a 40 MPa, midiéndose este módulo de conformidad con la norma ISO 178 : 2001. Este módulo de flexión también puede ser superior a 1 MPa.

A título de ejemplo de producto elastomérico (C), se pueden citar los polímeros seleccionado entre:

- los copolímeros etileno-alfa-olefina cuya densidad está en el intervalo que va de 0,860 a 0,90, como los polímeros etileno-propileno seleccionados entre los EPR (abreviatura de etileno-propileno-caucho) y los EPDM (abreviatura de etileno-propileno-dieno EPDM), y los polietilenos de muy baja densidad (PETBD) que son por lo general los copolímeros etileno-buteno-1, etileno-hexeno-1, etileno-octeno-1;
- los copolímeros etileno-(met)acrilato de alquilo o copolímeros etileno-(met)acrilatos de alquilo-anhídrido maleico;

- los copolímeros etileno-éster vinílico de ácido carboxílico, como el polímero etileno-acetato de vinilo;
- los copolímeros en bloques de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS) o los copolímeros estadísticos estireno-butadieno (SBR);

- 5
- los poliisoprenos;
 - los polibutadienos.

La cantidad en masa de (C) con respecto a la masa total de la composición está comprendida en el intervalo que va de un 1 a un 35 %, de manera preferente de un 10 a un 30 %.

- 10
- De acuerdo con un modo de realización, la composición comprende, con respecto a su masa total, entre un 5 y un 40 % (límites excluidos) en masa del polietileno injertado o de la mezcla co-injertada (A), entre un 30 y un 75 % del polietileno no injertado (B) y entre un 10 y un 30 % en masa del producto (C).

- 15
- De acuerdo con otro modo de realización, la composición comprende, con respecto a su masa total, entre un 10 y un 30 % en masa del polietileno injertado o de la mezcla co-injertada (A), entre un 40 y un 80 % del polietileno no injertado (B) y entre un 10 y un 30 % en masa del producto (C). De manera preferente, la composición comprende, con respecto a su masa total, entre un 12 y un 25 % en masa del polietileno injertado o de la mezcla co-injertada (A), entre un 50 y un 76 % del polietileno no injertado (B), y entre un 12 y un 25 % en masa del producto (C).

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante las técnicas conocidas de preparación de los termoplásticos, por ejemplo mediante amasado o extrusión.

- 20
- El ligante de la invención puede comprender de manera eventual diversos aditivos como antioxidantes, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, agentes de nucleación, cargas, agentes de deslizamiento y productos ignífugos.

Ejemplos de absorbedores de luz ultravioleta con la 2,4-dihidroxibenzofenona, el 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, el 2-(2-hidroxi-3-t-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, y el bis(2,2',6,6')-tetrametil-4-piperidina) sebacato.

- 25
- Ejemplos de anti-oxidantes son el 2,6-di-t-butil-p-cresol, O-t-butil-p-cresol, tetraquis-[metileno-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, la p-naftilamina, y la para-fenilenodiamina.

Ejemplos de agentes anti-estáticos son la laurildietanolamina, palmitil-dietanolamina, estearil-di-etanolamina, oleil-dietanolamina, behenil-dietanolamina, polioxietileno-alkuilaminas, el estearil-monoglicérido, y la 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona.

- 30
- Ejemplos de agentes de nucleación son el p-terc-butilbenzoato de aluminio, dibencilideno-sorbitol e hidroxi-di-p-t-butilbenzoato de aluminio.

Cargas que se pueden utilizar son, por ejemplo, las fibras de vidrio, fibras de carbón, talco, arcilla, sílice, carbonato de calcio, sulfato de bario, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio y óxido de calcio.

- 35
- El agente de deslizamiento tiene como función facilitar la fabricación de la composición, en particular su extrusión. Ejemplos de agentes de deslizamiento son la esteramida, la oleamida, la eurocinamida, el estearato de calcio, el estearato de zinc, el estearato de aluminio, el estearato de magnesio y la cera de polietileno.

Ejemplos de productos ignífugos son los hidróxidos de metales, los agentes halogenados, el óxido de antimonio, el decabromobifeniléter y la bis(3,5-dibromo-4-bromopropiloxifenil)sulfona.

- 40
- Las cantidades de estos otros aditivos se pueden seleccionar entre las cantidades adecuadas que no afecten de una forma desfavorable a los ligantes de la invención. Por ejemplo, en relación con el peso total de la composición, las cantidades adecuadas son de entre un 0,01 y un 5 % aproximadamente en peso para los antioxidantes; entre un 0,01 y un 5 % aproximadamente en peso para los absorbedores de ultra-violetas; entre un 0,01 y un 1 % aproximadamente en peso para los agentes antiestáticos; entre un 0,01 y un 5 % aproximadamente en peso para los agentes de nucleación; entre un 0,1 y un 60 % aproximadamente en peso para las cargas; entre un 0,01 y un 1 %
- 45
- aproximadamente en peso para los agentes de deslizamiento; y entre un 0,1 y un 50 % aproximadamente en peso para los productos ignífugos.

- 5 La composición de acuerdo con la invención se puede conseguir mezclando las diferentes poliolefinas con los aditivos eventuales utilizando las técnicas conocidas de mezclado de los materiales termoplásticos, como por ejemplo la extrusión o el amasado. Se pueden utilizar mezcladores internos de palas o rotores, un mezclador externo, extrusoras mono-tornillo, bi-tornillo co-rotativas o contrarrotativas. De manera preferente, la temperatura del medio auxiliar de aplicación está comprendida en el intervalo que va de 90 a 250 °C, de manera más preferente entre 120 °C y 200 °C.
- De manera ventajosa, la composición final tiene un MFI comprendido en el intervalo que va de 1 a 10 g/10 min (190 °C, 2,16 kg).
- 10 Se pueden fabricar películas de la composición de ligante mediante las técnicas conocidas de fabricación de películas, como por ejemplo de extrusión en plano (también llamada « extrusion cast ») o de extrusión de película soplada. De manera preferente, la película tiene un espesor que va de 0,05 mm a 2 mm.
- La invención tiene por objeto una estructura multicapa que comprende una capa de la composición de acuerdo con la invención sobre al menos una capa soporte; las capas en contacto directo con la capa de la composición de acuerdo con la invención se denominan « capa soporte ».
- 15 La capa de la composición tiene, de preferencia, un espesor que va de 0,05 mm a 2 mm.
- De acuerdo con un modo de realización, la capa de la composición de acuerdo con la invención está en contacto con una capa soporte que comprende una resina epoxi. Antes de la aplicación, esta resina epoxi puede estar en forma de polvo. De manera preferente, esta capa tiene un espesor que va de 0,1 a 10 mm.
- 20 De acuerdo con otro modo de realización, la capa de la composición de acuerdo con la invención está en contacto con una capa soporte que comprende una poliolefina. De manera ventajosa, la poliolefina es un polietileno. De manera preferente, el polietileno tiene una densidad superior o igual a 0,92, de preferencia comprendida en el intervalo que va de 0,92 a 0,97, de manera más preferente de 0,94 a 0,97.
- 25 Una estructura especialmente preferente combina estos dos últimos modos de realización, es decir que se trata de una estructura que comprende sucesivamente una primera capa soporte que comprende una resina epoxi, una capa de composición de acuerdo con la invención y una capa que comprende una poliolefina, de manera preferente polietileno. De preferencia esta capa tiene un espesor que va de 1 a 50 mm.
- Estas estructuras se pueden utilizar para la protección frente a la corrosión de tubos metálicos o para la fabricación de gasoductos o de oleoductos.
- 30 Otro objetivo de la invención es un tubo que comprende la estructura de acuerdo con la invención. El tubo es de preferencia metálico. De manera más preferente, el tubo de acuerdo con la invención comprende las siguientes capas sucesivas: capa de metal/ capa que comprende una resina epoxi/capa de ligante de acuerdo con la invención/capa protectora que comprende polietileno, dichas capas yendo del interior hacia el exterior del tubo.
- 35 Se pueden utilizar las técnicas conocidas por el experto en la materia para fabricar los tubos de acuerdo con la invención. Se pueden utilizar, por ejemplo, las técnicas de co-extrusión. Cuando el centro del tubo es de metal, se puede utilizar por ejemplo este procedimiento preferente de fabricación del tubo:
- calentar el tubo metálico, por ejemplo dentro del intervalo que va de 150 a 250 °C;
 - aplicar la composición que comprende la resina epoxi en forma de polvo sobre el tubo, pasando entonces la resina epoxi al estado fundido;
 - aplicar en una segunda fase sobre la resina epoxi en estado fundido una película de la composición de ligante;
 - 40 • recubrir en una tercera fase la película fundida de la composición de ligante con la composición que comprende polietileno en estado fundido.
- El tubo de acuerdo con la invención se puede utilizar de manera ventajosa para transportar gases o líquidos, de manera más particular productos derivados del petróleo o gases.
- 45 La presente invención se va a ilustrar ahora con unos ejemplos particulares de realización que se describen a continuación. Hay que advertir de que estos ejemplos no pretenden limitar en ningún caso el alcance de la presente invención.

Ejemplos

Para realizar los ejemplos de la composición de acuerdo con la invención y evaluar sus ventajas con respecto a las composiciones de la técnica anterior, se han utilizado los siguientes productos:

MEZCLA CO-INJERTADA (A): PREPARACIÓN

5 Los polímeros comprendidos en (A) son una mezcla de PEBDL obtenido mediante catálisis de metalloceno (A1) que tiene una densidad de 0,934 con PEBDL obtenido mediante catálisis Ziegler-Natta (A2) que tiene una densidad de 0,920, con unas proporciones en masa respectivas 70/30. Para realizar la mezcla de polímero co-injertado, se ha utilizado el siguiente protocolo. Se realiza previamente una mezcla en bolsa de (A1) y (A2). Se introduce a continuación esta mezcla en una extrusora co-rotativa que comprende 8 zonas de calentamiento y que tiene el siguiente perfil de temperatura (desde la tolva de alimentación hasta el cabezal de la extrusora): 190°C/ 190°C/ 210°C/ 240°C/ 250°C/ 250°C/ 230°C/ 230 °C. Se introduce en la segunda zona el anhídrido maleico (un 1,5% en masa con respecto a la masa de los polímeros introducidos) así como un iniciador de radicales a base de 2,5-di(t-butilperoxi)-2,5-dimetil hexano (Luperox® 101). Se obtiene a la salida de la extrusora la mezcla coinjertada con anhídrido maleico.

15 POLIETILENO NO INJERTADO (B)

mPE M 3427 es un polietileno producido por Total Petrochemicals obtenido mediante catálisis de metalloceno que tiene una densidad de 0,934 y un MFI de 2,7 g/10 min (ASTM D 1238, 2,16 kg, 190°C).

COMPUESTO ELASTOMÉRICO (C)

20 **ENGAGE® EG 8200G** es un polietileno de muy baja densidad producido por DOW que tiene un módulo de flexión de 28 MPa (ISO 178 : 2001) y una densidad de 0,882.

LOTRYL® 30BA02 es un copolímero etileno-acrilato de butilo producido por Arkema que tiene un módulo de flexión de 9 MPa (ISO 178 : 2001).

Las composiciones de acuerdo con la invención (EX1, EX2 y EX3) y comparativa (CP1 y CP2) así como sus proporciones en masa se recogen en la tabla 1:

25 Tabla 1

	EX1	EX2	CP1	CP2
CO-INJERTADO (A)	25	25	25	80
mPE M 3427	55	55	75	
ENGAGE® EG 8200G		20		
LOTRYL® 30BA02	20			20

Un ejemplo comparativo 3 (CP3) también se ha realizado co-injertando una mezcla de un 80 % de mPE M 3427 y un 20 % de LOTRYL® 30BA02 en las mismas condiciones que para la fabricación de la mezcla co-injertada (A).

30 Para realizar las películas de las formulaciones de acuerdo con la invención y comparativas, se realiza de manera previa una mezcla en bolsa de los diferentes componentes (A), (B) y/o (C) de la formulación. A continuación se introduce esta mezcla de los componentes en una extrusora co-rotativa que comprende 8 zonas de calentamiento y que tiene el siguiente perfil de temperatura (desde la tolva de alimentación hasta el cabezal de la extrusora): 190 °C/ 190°C/ 210 °C/ 240 °C/ 250 °C/ 250 °C/ 230 °C/ 230 °C. La velocidad de giro de los tornillos está regulada a 250 vueltas por minuto para un caudal de 20 kg/h. A la salida de la extrusora se encuentra una boquilla de ranura plana que permite la formación de una película de la composición.

35 Se calienta a 195 °C un tubo de acero. Se aplica sobre este tubo una resina epoxi (Eurokote 714.4) pulverizándola. La resina, que se presenta en forma de un gel, se recubre 25 segundos después con el laminado de la película extruida de la composición adhesiva previamente obtenida. Se aplica de forma inmediata una capa de 3 mm de espesor de polietileno de alta densidad 4206B (Total Petrochemicals) mediante laminado sobre el ligante que aun se encuentra en estado fundido.

40 A continuación se enfría el tubo con agua a temperatura ambiente.

ES 2 399 815 T3

5 Los resultados relativos a la adherencia se recogen en la tabla 2. Para medir la adherencia de la resina epoxi y de la capa de PE, se realiza en una primera etapa el cebado separando una lengüeta por medio de una espátula a temperatura ambiente, se añade el término « OK » en la columna « cebado T^a ambiente » de la tabla 2 en caso de que el cebado a temperatura ambiente sea posible. Si el cebado es imposible a temperatura ambiente, se calienta previamente el tubo antes de soltar la lengüeta; se añade el término « fallido » en la línea « cebado T^a ambiente » de la tabla 2 en caso de que el cebado a temperatura ambiente sea imposible.

Cuando la lengüeta se desprende, se coloca la muestra en un recinto térmico regulado y se aplica el protocolo de la norma NF A 49-710 para medir las fuerzas de pelado. Las pruebas se realizan a 23 °C y 80 °C; los resultados obtenidos también se recogen en la tabla 2.

10

Tabla 2

	EX1	EX2	CP1	CP2	CP3
cebado T ^a ambiente	OK	OK	Fallido	OK	OK
F ^a pelado a 23 °C	371	295	271	159	180
F ^a pelado a 80 °C	169	124	160	No medido	70

Los ligantes de acuerdo con la invención tienen una excelente adherencia tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura. EX1 y CP2 muestran que la adherencia se mejora a temperatura ambiente, cuando se sustituye una parte del polímero (A) injertado por un polietileno (B) no injertado, en las proporciones de la composición de acuerdo con la invención.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende, con respecto a su masa total:
 - entre un 1 y un 40 % de un polietileno (A) injertado con un monómero funcional o una mezcla de un polietileno (A1) con un segundo polímero (A2) diferente de (A1), estando esta mezcla de (A1) y (A2) co-injertada con un monómero funcional insaturado, estando comprendido el contenido en masa de monómero funcional insaturado con respecto a (A) en el intervalo que va de 30 a 100.000 ppm;
 - entre un 25 y un 98 % de un polietileno (B) no injertado obtenido mediante catálisis de metaloceno con una densidad que va de 0,925 (límite excluido) a 0,965 (límite incluido);
 - entre un 1 y un 35 % de un producto elastomérico (C).
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizada por que** comprende, con respecto a su masa total, entre un 10 y un 30 % en masa de polietileno injertado o de la mezcla co-injertada (A), entre un 40 y un 80 % del polietileno (B), y entre un 10 y un 30 % en masa del producto elastomérico (C).
3. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2 en la cual la densidad del polietileno (B) está comprendida entre 0,925 y 0,940.
4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en la cual el monómero funcional injertado en el polietileno o en la mezcla (A) es un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido insaturado de este ácido.
5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en la cual (A2) es una poliolefina.
6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5 en la cual la poliolefina (A2) es un polietileno diferente de (A1).
7. Composición de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizada por que** (A) es una mezcla co-injertada de (A1) y (A2) y porque esta mezcla comprende entre 80 y 20 partes de un polietileno obtenido mediante catálisis de metaloceno (A1) con una densidad comprendida en el intervalo que va de 0,865 a 0,950, y entre 20 y 80 partes de un polietileno lineal (A2) obtenido mediante catálisis Ziegler-Natta con una densidad comprendida en el intervalo que va de 0,900 a 0,940 g/cm³.
8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en la cual (C) tiene un módulo de flexión inferior a 100 MPa, midiéndose este módulo de conformidad con la norma ISO 178 : 2001.
9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en la cual (C) se seleccionan entre los copolímeros etileno-(met)acrilato de alquilo o terpolímeros etileno (met)acrilatos de alquilo -anhídrido maleico.
10. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en la cual (C) es un copolímero del etileno con una alfaolefina cuya densidad está en el intervalo que va de 0,860 a 0,90.
11. Estructura multicapa que comprende al menos una capa de composición (5) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 sobre al menos otra capa denominada « capa soporte » (3, 7).
12. Estructura de acuerdo con la reivindicación 11 en la cual la capa de la composición (5) está comprendida entre una primera capa soporte que comprende una resina epoxi (3) y una segunda capa soporte que comprende polietileno (7).
13. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o de una estructura de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 en tubos.
14. Uso de una estructura de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 para la protección frente a la corrosión de tubos metálicos.

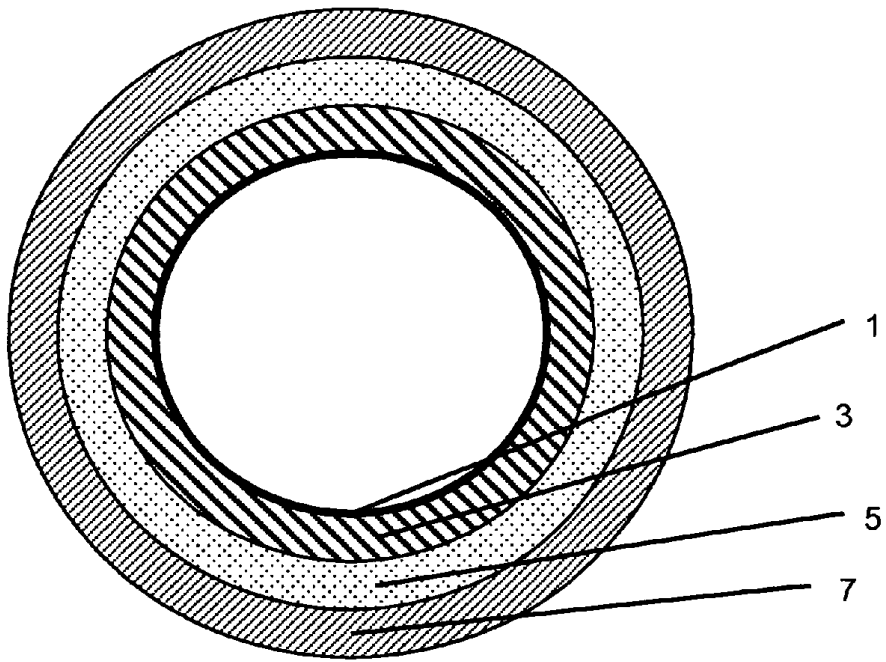


Fig. 1