

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 934**

51 Int. Cl.:

C08F 263/04	(2006.01)	H01B 7/295	(2006.01)
C08F 255/00	(2006.01)	C08F 255/02	(2006.01)
C08F 230/08	(2006.01)	C08K 5/14	(2006.01)
C08L 51/00	(2006.01)	C08K 5/098	(2006.01)
C08L 51/06	(2006.01)	C08K 3/22	(2006.01)
C08F 8/12	(2006.01)		
C08J 3/24	(2006.01)		
C08F 8/00	(2006.01)		
C08G 81/02	(2006.01)		
H01B 3/44	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2009 E 09176706 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2196482**

54 Título: **Copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado con silanos que contienen grupos sililo reticulables, proceso para la preparación del mismo y su uso para la preparación de materiales aislantes o protectores para cables o líneas**

30 Prioridad:

05.12.2008 WO PCT/CN2008/073361

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

30.04.2018

73 Titular/es:

**ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

**KELBCH, STEFAN;
LA ROSA, MANUEL y
HOCH, MARTIN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 665 934 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

5 Copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado con silanos que contienen grupos sililo reticulables, proceso para la preparación del mismo y su uso para la preparación de materiales aislantes o protectores para cables o líneas

10 La presente invención se refiere a composiciones que contienen un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado que contiene grupos sililo reticulables que está compuesto por uno o más copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo como componente A, de los cuales al menos uno, como componente A1, tiene una contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo A1, y al menos un silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable y que está injertado en el un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo o una pluralidad de copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo, como componente B. La presente invención se refiere además a composiciones reticulables que contienen el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención y al menos un catalizador de reticulación, el uso de las composiciones reticulables de acuerdo con la invención para la producción de materiales aislantes o protectores para cables o líneas, un proceso para la reticulación de las composiciones de acuerdo con la invención mediante la puesta en contacto de las composiciones reticulables con agua, pudiéndose obtener las composiciones reticuladas mediante el proceso de reticulación de acuerdo con la invención, y los materiales aislantes o protectores para cables o líneas que contienen la composición reticulada de acuerdo con la invención.

20 Los cables y líneas se utilizan en una multiplicidad de aplicaciones, por ejemplo en el área de la telecomunicaciones, en el área de la industria automotriz, en la industria y el hogar, en el transporte marítimo, en el ferrocarril, en el área militar y en el área de la exploración marítima. Las características de rendimiento requeridas de los cables y líneas son importantes para la elección de los materiales aislantes y otros revestimientos protectores, p.ej., cubiertas. En particular, criterios como suficiente seguridad operacional y vida útil, compatibilidad ambiental y costos son importantes para la elección de materiales aislantes y protectores adecuados.

30 Con respecto a la seguridad operacional, entre otras cosas, las propiedades eléctricas del aislamiento son importantes además de la elección correcta del conductor.

35 Desde el punto de vista de la vida operativa (vida en uso), por ejemplo, la consideración de las temperaturas de uso y otras condiciones de uso, como la carga mecánica debida a la flexión (entre otras, flexión a bajas temperaturas), el comportamiento de expansión térmica (determinado mediante la prueba de alargamiento en caliente), las influencias químicas debidas a hidrocarburos orgánicos, como grasas y aceites (por ejemplo, en el cableado de varias partes de automóviles o sus equipos eléctricos de automóviles), y la radiación UV y el comportamiento de envejecimiento juegan un papel en la elección de los materiales aislantes y protectores.

40 Con respecto a la compatibilidad ambiental, se establecen requisitos en particular con respecto a la reciclabilidad, respecto a la ausencia de halógenos y al comportamiento en caso de incendio.

45 Para la elección orientada a los costos de los materiales adecuados, se deben tener en cuenta los costos de procesamiento y los costos de capital, por ejemplo para las plantas de reticulación, además de los costos de adquisición y el consumo de material específico.

50 El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es de la mayor importancia como material de aislamiento y protector en la industria del cable. El PVC se puede modificar mediante el uso de plastificantes, estabilizadores, cargas y lubricantes para una amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, aparte del alto factor de pérdida dieléctrica, el comportamiento del PVC en el caso de un incendio representa un problema. Aunque se considera que el PVC no es inflamable, la notable generación de humo y gases corrosivos que se forman como resultado de la eliminación del cloro son problemáticos en el caso del fuego.

55 Además del PVC, los materiales termoplásticos exentos de halógenos, como el polietileno (PE), el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) y los correspondientes polímeros reticulados han adquirido una importancia sustancial como materiales aislantes y protectores en la industria del cable. La reticulación se puede efectuar, por ejemplo, por medio de peróxidos. Además, la reticulación (en particular en el caso de cables y líneas en el rango de 1 kV) también puede efectuarse mediante reticulación de silano. La reticulación de silano requiere un esfuerzo técnico sustancialmente menor que otros métodos de reticulación, ya que la tecnología de planta normal para la producción de cables todavía se puede usar mediante el uso de materiales modificados. La reticulación de silano se efectúa generalmente después de la producción de las líneas o cables por la influencia del calor y la humedad.

60 El documento WO 2006/118253 se refiere a un cable aislado exento de halógenos que comprende un conductor, un revestimiento interior que está formado por una o más capas y que está dispuesto de modo que cubre el conductor, y un revestimiento exterior que está dispuesto de modo que cubre el revestimiento interior, teniendo el revestimiento exterior un espesor en el intervalo de 10 a 100 μm y que se produce a partir de una composición de resina que comprende al menos una resina de olefina que tiene un punto de fusión de 180 °C o superior y una resina de olefina que tiene un grupo $-\text{Si}(\text{X}_1)(\text{X}_2)(\text{X}_3)$ (siendo X_1 , X_2 y X_3 grupos alquilo o alcoxi, y siendo al menos uno de los grupos

X_1 , X_2 y X_3 un grupo alcoxi). En la descripción del documento WO 2006/118253, se mencionan numerosas resinas de olefina diferentes como resinas de olefina adecuadas. De acuerdo con los ejemplos se usan como resinas de olefina polipropileno o polietileno que contienen grupos $-Si(X_1)(X_2)(X_3)$. El cable aislado exento de halógenos de acuerdo con el documento WO 2006/118253 que tiene una estructura multicapa tiene, de acuerdo con el documento

5 WO 2006/118253, propiedades ignífugas adecuadas y excelentes propiedades térmicas, resistencia al desgaste y flexibilidad. Por lo tanto, se usa de forma particularmente preferible en áreas que están expuestas a altas temperaturas o vibraciones. Con respecto a la resistencia de los alambres aislados, exentos de halógenos a hidrocarburos orgánicos, por ejemplo, grasas y aceites, el documento WO 2006/118253 no contiene ninguna información.

10 El documento EP-A 0 656 390 se refiere a un material desintegrable cohesivamente, exento de halógenos, muy ignífugo, que es flexible a baja temperatura y está destinado a revestimientos de cables. El material tiene un primer copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene de 40 a 50 % en peso de acetato, un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene de 30 a 50 % en peso de acetato, un silano que ha sido injertado en el segundo

15 copolímero, y un copolímero de etileno-propileno que tiene entre 60 y 75 % en peso de etileno, y un retardante de la llama. El material de revestimiento de acuerdo con el documento EP-A 0 656 390 puede ser arrancado fácilmente a temperatura ambiente sin necesidad de una herramienta de corte, a la vez que tiene buena resistencia al fuego y muy buena flexibilidad a baja temperatura en ausencia de un halógeno. En cuanto a la resistencia de la mezcla de polímeros utilizada de acuerdo con el documento EP-A 0 656 390 como material de revestimiento para cables a

20 hidrocarburos orgánicos, el documento EP-A 0 656 390 no contiene ninguna información.

25 El documento WO 01/34662 divulga copolímeros de etileno injertados que son reticulables por humedad y son procesables en estado fundido. Las composiciones contienen un copolímero de etileno injertado con sililo y en particular pequeñas proporciones de terpolímeros de acrilato de glicidilo. Son adecuados para su uso en cables y líneas y para adhesivos termofusibles. De acuerdo con el documento WO 01/34662, los aminosilanos se usan preferiblemente para el injerto de silano. Los copolímeros de etileno adecuados son terpolímeros que están

30 compuestos de etileno, acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo o acetato de vinilo y de monómero que contiene glicidilo. Estos terpolímeros están injertados con aminosilanos. De acuerdo con el documento WO 01/34662, se encontró que un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene una cantidad específica de un comonómero de glicidilo que se injerta posteriormente con un aminopropiltrimetoxisilano N-sustituido es muy adecuado para cables o líneas ya que se distingue por sus buenas propiedades de reticulación en presencia de humedad y buenas

35 propiedades de termocurado. En cuanto a la resistencia de los cables y las líneas mencionados en el documento WO 01/34662 a los hidrocarburos orgánicos, el documento WO 01/34662 no contiene ninguna información.

40 El documento WO 00/19452 divulga cables autoextinguibles que están recubiertos con una composición retardante de la llama. Las composiciones contienen un homopolímero o copolímero de etileno seleccionado entre homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno con una α -olefina, copolímeros de etileno con un éster etilénicamente insaturado o mezclas de los mismos como componente (a), un copolímero de etileno con al menos una α -olefina y opcionalmente con un dieno como componente (b), hidróxido de magnesio como componente (c), en

45 el que al menos uno de los componentes poliméricos (a) y (b) tiene un grupo silano orgánico hidrolizable que se injerta en la cadena polimérica. De acuerdo con la descripción, se pueden usar copolímeros de etileno con un éster etilénicamente insaturado, estando presente el éster en una cantidad de 5 a 50 % en peso. Por ejemplo, se pueden usar copolímeros de etileno con acetato de vinilo. De acuerdo con los ejemplos del documento WO 00/19452, se usan copolímeros de etileno/1-octeno. WO 00/19452 no contiene ninguna información sobre la resistencia de las mezclas usadas a los hidrocarburos orgánicos.

50 El documento WO 03/082966 divulga composiciones reticulables y/o reticuladas que contienen un material de nanocarga que contiene polietileno reticulable y/o reticulado o copolímeros de etileno reticulables y/o reticulados. Las composiciones de acuerdo con el documento WO 03/082966 se distinguen por propiedades de barrera mejoradas, resistencia y resistencia al calor, por lo que son adecuados para numerosas aplicaciones que comprenden aplicaciones médicas, aplicaciones en el sector del automóvil, aplicaciones eléctricas, aplicaciones en el sector de la construcción y aplicaciones en el sector alimentario. Se dice que las composiciones que contienen nanocargas son adecuadas en particular para aplicaciones a altas temperaturas y en un entorno difícil (en el entorno de productos químicos, soluciones, aceites, combustibles). La descripción de WO 03/082966 menciona los

55 numerosos y diferentes copolímeros de etileno adecuados, entre otros copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Estos pueden ser injertados con un silano de vinilo. La reticulación con silano se produce después de la producción del artículo por extrusión, formación de película y/o moldeo en presencia de agua, vapor o humedad y un catalizador. En el Ejemplo 12 del documento WO 03/082966, se usa una mezcla que, además de polietileno y una nanocarga, tiene un copolímero de etileno-acetato de vinilo y un vinilsilano. El copolímero de etileno-acetato de vinilo

60 tiene un contenido de acetato de vinilo de 9,3 % en peso.

65 El documento DE-A 2 350 876 divulga un proceso para la reticulación de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El copolímero de etileno-acetato de vinilo utilizado se injerta con un silano y se expone a la acción del agua en presencia de un catalizador de condensación de silano para la reticulación. De acuerdo con el documento DE-A 2 350 876, el proceso puede usarse para la producción de aislamientos eléctricos y películas reticuladas. En los ejemplos del documento DE-A 2 350 876, se usa un copolímero de etileno-acetato de vinilo que contiene 20 % en

moles de acetato de vinilo. El copolímero de etileno-acetato de vinilo reticulado obtenido de acuerdo con el documento DE-A 2 350 876 tiene, de acuerdo con el documento DE-A 2 350 876, resistencia mejorada a temperaturas elevadas, resistencia mejorada a conjuntos de compresión y propiedades mejoradas en el envejecimiento en horno en presencia de aire. La resistencia a los hidrocarburos orgánicos no se menciona en el documento DE-A 2 350 876.

Los documentos mencionados anteriormente se refieren a materiales termoplásticos reticulados por medio de silano y al uso de los mismos en aplicaciones de cable. Debido a su perfil de propiedades, además del uso de materiales termoplásticos, es de interés el uso de materiales elásticos que pueden ser reticulados de una manera simple por medio de silano.

El documento DE-A 37 31 054 divulga copolímeros de etileno/acetato de vinilo que tienen un alto contenido de 40 a 98 % en peso de acetato de vinilo incorporado en forma de unidades polimerizadas. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tienen altos contenidos de acetato de vinilo de > 40 % en peso son elastómeros, en contraste con los copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tienen bajos contenidos de acetato de vinilo. Los copolímeros de etileno/acetato de vinilo mencionados de acuerdo con el documento DE-A 37 31 054 se pueden usar para la producción de sellos, aislamientos, láminas de cables, conductos de cables, tubos y materiales de aislamiento acústico. Además, los copolímeros se pueden usar para la preparación de vulcanizados. La reticulación por medio de copolímeros de etileno-acetato de vinilo injertados con silanos o silano que tienen un alto contenido de acetato de vinilo mencionados de acuerdo con el documento DE-A 37 31 054 no se mencionan en DE-A 37 31 054.

La reticulación de elastómeros por medio de silano no se conoce en la técnica anterior.

Los documentos WO-A-2006/132452, EP-A-307755 y EP-A-0259884 divulgan la reticulación del copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de > 60 % en peso por medio de un reticulante en presencia de un silano. Estas publicaciones no describen una composición que contiene un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la presente invención, que puede reticularse mediante una atmósfera húmeda o mediante inmersión en agua.

Es por lo tanto un objetivo de la presente invención, en comparación con el estado de la técnica mencionado anteriormente, proporcionar polímeros de tipo caucho o mezclas de polímeros a base de elastómeros reticulados con silano que se distinguen en particular para la producción de materiales de revestimiento y aislamiento para cables y líneas, es decir, tienen un perfil de propiedades equilibrado para la aplicación mencionada anteriormente, de modo que los cables y las líneas que tienen una alta seguridad operacional, vida útil y compatibilidad ambiental pueden proporcionarse económicamente. En particular, deben proporcionarse materiales de revestimiento y aislamiento para cables y líneas que tienen buena resistencia a los hidrocarburos orgánicos además del perfil de propiedades equilibrado antes mencionado y que pueden absorber altos contenidos de carga (por ejemplo, agentes ignífugos).

Este objetivo se consigue mediante composiciones que contienen un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado que contiene grupos sililo reticulables, compuesto por

a) uno o más copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo como componente A, de los cuales al menos uno, como componente A1, tiene un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo A1, y

b) al menos un silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable y que está injertado en el componente A, como componente B.

injerado en el componente A, como componente B.

Debido a los grupos sililo reticulables presentes, el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención se puede reticular con poco esfuerzo técnico, en particular por medio de humedad. Proporcionando los copolímeros elastoméricos de α -olefina-acetato de vinilo de acuerdo con la invención, se proporcionan por primera vez elastómeros que son reticulables con el uso de la tecnología de planta normal para la producción de cable. No se requiere reticulación de los elastómeros por métodos de reticulación habituales, tales como vulcanización complicada, por radiación, etc., de modo que la reticulación se lleve a cabo, por ejemplo, en las instalaciones del fabricante del cable sin aparatos complicados.

Las composiciones de acuerdo con la invención son materiales poliméricos retardadores de la llama exentos de halógenos (HFFR) que pueden procesarse para proporcionar artículos en los que la seguridad contra incendios es importante. Las composiciones de acuerdo con la invención se usan preferiblemente para la producción de materiales aislantes o protectores para cables y líneas. Las composiciones reticuladas obtenidas a partir de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados se distinguen en particular por una resistencia sobresaliente a hidrocarburos orgánicos, en particular combustible o aceite. Además, tienen un perfil de propiedades equilibrado adecuado para su uso como aislante y materiales de revestimiento para cables y líneas, en particular las propiedades reológicas y físicas, tales como una alta resistencia en verde, por ejemplo para evitar el aplastamiento

durante el enrollamiento de los cables, suficiente índice de fluidez (MFI) para garantizar una procesabilidad sobresaliente, la capacidad de acomodar altos contenidos de carga y una buena vida útil. Los materiales protectores y aislantes producidos a partir de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados cumplen preferiblemente las especificaciones habituales en el sector de los cables, p.ej., NEK 606, IEEE 1580, BS 6883, EN 50264, EM2 y 2 PfG 1169.

Los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados de acuerdo con la presente invención que son adecuados para la reticulación de silano se usan preferiblemente en el rango de bajo voltaje (LV) y en el rango de voltaje medio (MV) en cables y líneas. El rango de bajo voltaje generalmente comprende un rango de <1kV y el rango de voltaje medio de 1 kV a 36 kV.

En el contexto de la presente solicitud, la declaración de "exento de halógenos" significa que las cantidades de halógeno que están por encima de las impurezas no están presentes ni en la composición de acuerdo con la invención ni en los componentes individuales de la composición de acuerdo con la invención. El contenido de halógeno de las composiciones de acuerdo con la invención o el contenido de halógeno de los componentes A a E y opcionalmente F es generalmente de 0 a 5 % en peso, preferentemente de 0 a 3 % en peso, de forma especialmente preferente de 0 a 1 % en peso basado en el peso total de la composición o basado en el componente respectivo.

a) Uno o más copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo como componente A

El copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención está compuesto por uno o más copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo como componente A. Al menos uno de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo tiene un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, basado en el peso total de este copolímero de α -olefina-acetato de vinilo (componente A1, preferiblemente > 60 a 98 % en peso). De forma particularmente preferible, el componente A1 tiene un contenido de acetato de vinilo de ≥ 70 % en peso, de forma muy particularmente preferible un contenido de acetato de vinilo de 70 a 98 % en peso, en particular muy preferiblemente un contenido de acetato de vinilo de 70 a 90 % en peso.

Como resultado de los altos contenidos de acetato de vinilo, los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo que tienen un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo, son elastómeros completamente amorfos. En comparación, los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo que tienen una proporción de ≤ 40 % en peso de acetato de vinilo, que se mencionan en la técnica anterior como material aislante o de revestimiento para cables, son termoplásticos.

Los expertos en la materia saben que los elastómeros y termoplásticos difieren sustancialmente tanto en su perfil de propiedades como en su perfil de procesamiento, debido a su diferente amorfidad. Así, se obtienen composiciones que tienen un perfil de propiedades completamente diferente en comparación con los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo que tienen un contenido de acetato de vinilo ≥ 40 % en peso con el uso de copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo que tienen un contenido de acetato de vinilo de ≤ 60 % en peso.

En la siguiente tabla, que se publica en la dirección http://www.mb.hs-wismar.de/hansmann/Downloads/Meng/Kunststofftechnologie/Spritzguss/Spritzguss_36a_T en la página 1 de la página de inicio del Prof. Dr.-Ing. Harald Hansmann (Hochschule Wismar) (fecha de inspección de la publicación: 9 de julio de 2008), se comparan algunas propiedades de los termoplásticos y los elastómeros:

Tabla 1: Comparación de termoplásticos y elastómeros

Propiedad	Termoplástico	Elastómero
Forma proporcionada	Gránulos	Tiras (con poca frecuencia también gránulos)
Fusible	Sí	No
Deformación permanente por compresión (CS)	Bajo	Muy bajo
Resiliencia	Baja	Extremadamente alta
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Moldeado	Por enfriamiento	Por suministro de energía
Reciclable	Posible	Imposible

En una realización de la presente invención (Realización 1), el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo utilizado como componente A está compuesto exclusivamente del componente A1, es decir, de un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo que tiene un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, preferiblemente ≥ 70 % en peso, de forma especialmente preferida del 70 al 98 % en peso, de forma muy particularmente preferible del 70 al 90 % en peso, basado en el peso total del componente A1.

En una realización adicional de la presente invención (Realización 2), se usa una mezcla de una pluralidad de copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo, de los cuales al menos uno, componente A1, tiene un contenido de

acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, preferiblemente ≥ 70 % en peso, de forma particularmente preferible de 70 a 98 % en peso, muy de forma particularmente preferible de 70 a 90 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo A1, y corresponde al componente A de acuerdo con la Realización 1.

5 El copolímero de α -olefina-acetato de vinilo o los copolímeros adicionales de α -olefina-acetato de vinilo usados como componentes A2, A3, etc. de acuerdo con la Realización 2 pueden tener cualquier contenido de acetato de vinilo. Habitualmente, los contenidos de acetato de vinilo en los componentes adicionales A2, A3, etc. son de 5 a 98 % en peso, de forma particularmente preferible de 10 a 90 % en peso, de forma muy particularmente preferible de 20 a 80 % en peso, basados en cada caso en el peso total de los componentes respectivos A2 o A3, etc. En una realización preferida (de acuerdo con la Realización 2), se usa una mezcla de tres copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo diferentes A1, A2 y A3, el componente A1 ya se ha definido anteriormente. El componente A2 generalmente tiene un contenido de acetato de vinilo de 9 a 50 % en peso, preferiblemente de 9 a 33 % en peso, de forma particularmente preferible de 9 a 28 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo A2. El componente A3 generalmente tiene un contenido de acetato de vinilo de 9 a 33 % en peso, preferiblemente de 18 a 28 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo A3.

contenido de acetato de vinilo) y particularmente buena homogeneidad de la mezcla que contiene los componentes A1, A2 y A3.

20 En general, la proporción del componente A1 en una mezcla de una pluralidad de copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo como componente A correspondiente a la Realización 2 es de 30 a 50 % en peso, preferiblemente de 40 a 50 % en peso, de forma particularmente preferible de 45 a 50 % en peso. La proporción del componente A2 es en general de 10 a 45 % en peso, preferiblemente de 25 a 45 % en peso, de forma particularmente preferible de 35 a 45 % en peso. La proporción del componente A3 es en general de 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 30 % en peso, de forma particularmente preferible de 5 a 20 % en peso, siendo la suma total de los componentes A1, A2 y A3 del 100 % en peso.

30 En principio, el componente A de acuerdo con la Realización 2 también puede estar compuesto por más de tres copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo diferentes. Además, es posible que el componente A de acuerdo con la Realización 2 esté compuesto por dos copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo diferentes, p. ej. A1 y A2 o A1 y A3.

[0035] En las composiciones de acuerdo con la Realización 2, el contenido total de acetato de vinilo es del 55 al 70 % en peso, basado en el peso total del componente A, que está compuesto por una pluralidad de copolímeros de acetato de α -vinilo.

35 Usando mezclas de una pluralidad de copolímeros de α -olefina (combinaciones) de acuerdo con la Realización 2, es posible establecer las propiedades de procesamiento óptimas en combinación con las propiedades físicas óptimas de las mezclas y de los productos producidos a partir de las mismas.

40 Se encontró que, de acuerdo con la Realización 2 de la presente solicitud, es posible proporcionar copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo. En las mezclas de acuerdo con la Realización 2 de la presente solicitud, las propiedades de procesamiento ventajosas de las mezclas están asociadas, por lo tanto, con las propiedades ventajosas del producto de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo que tienen altos contenidos de acetato de vinilo.

45 Se pueden añadir adyuvantes del procesamiento para la preparación de mezclas de los componentes A1, A2, A3, etc. Los adyuvantes del procesamiento adecuados son conocidos por los expertos en la materia y se seleccionan, por ejemplo, a partir de ácido esteárico (por ejemplo, Edenor® C 18 98)-100 de Cognis), aminas primarias de ácidos grasos, p.ej., octadecilamina (por ejemplo, Armeen® 18 D de Akzo Nobel o Aflux® 18 de Rhein-Chemie). Los adyuvantes del procesamiento, si se añaden, se utilizan en cada caso en una cantidad de 0,5 a 4 phr en general, preferiblemente de 1 a 3 phr, donde phr denota "partes por 100 de caucho", es decir, ambas de acuerdo con la Realización 1 y de acuerdo con la Realización 2 - basado en 100 partes en peso del componente A.

50 Los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo usados en el componente A pueden tener una o más unidades de comonomero adicionales (por ejemplo, terpolímeros), por ejemplo a base de ésteres vinílicos y/o (met)acrilatos, además de las unidades monoméricas a base de α -olefina y acetato de vinilo.

55 Las unidades de comonomero adicionales - si están presentes otras unidades de comonomero en uno o más de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo usados en el componente A - están presentes en una proporción de hasta 10 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo, disminuyendo en consecuencia la proporción de unidades monoméricas basadas en α -olefina. Por lo tanto, es posible usar, por ejemplo, copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo que están compuestos de ≥ 60 a 98 % en peso de acetato de vinilo, 2 % en peso a ≤ 40 % en peso de α -olefina y de 0 a 10 % en peso de al menos otro comonomero, siendo la cantidad total de acetato de vinilo, α -olefina y los comonomeros adicionales del 100 % en peso. En una realización preferida, los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo que no tienen más unidades monoméricas se usan como componente A.

65 Todas las α -olefinas conocidas, independientemente entre sí, se pueden usar como α -olefinas en los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo usados en el componente A. La α -olefina se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en eteno, propeno, buteno, en particular n-buteno e isobuteno, penteno, hexeno, en particular 1-hexeno, hepteno, en particular 1-hepteno, y octeno, en particular 1-octeno. También es posible usar homólogos superiores

de dichas α -olefinas como α -olefinas en los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo usados en el componente A. Las α -olefinas pueden llevar además sustituyentes, en particular radicales alquilo C_1 - C_5 . Sin embargo, las α -olefinas preferiblemente no llevan más sustituyentes. Las α -olefinas preferidas son eteno y propeno, siendo el eteno muy especialmente preferido como una α -olefina en los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo usados en el
5 componente A. Por lo tanto, los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo preferiblemente usados como componente A son copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

De forma particularmente preferible, al menos uno de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (componente A1) usado como componente A tiene un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso a 98 % en peso, preferiblemente de ≥ 70 % en peso a 98 % en peso, de forma particularmente preferible de > 70 % en peso a 90 % en peso, y un contenido de etileno de 2 a ≤ 40 % en peso, preferiblemente 2 % en peso a ≤ 30 % en peso, de forma particularmente preferible de 10 % en peso a ≤ 30 % en peso, siendo la cantidad total de acetato de vinilo y etileno del 100 % en peso. Con respecto a los contenidos de acetato de vinilo de otros copolímeros de etileno-acetato de vinilo A2, A3, etc. de acuerdo con la realización 2 que se usan en el componente A, son aplicables los contenidos de acetato de vinilo mencionados anteriormente con respecto a los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo.
15

El copolímero de α -olefina-acetato de vinilo usado como componente A1 en el componente A y opcionalmente copolímeros adicionales de α -olefina-acetato de vinilo A2, A3, etc., que tienen un contenido de acetato de vinilo de ≥ 40 % en peso, prefiriéndose los correspondientes copolímeros de etileno-acetato de vinilo, se preparan en una realización preferida mediante un procedimiento de polimerización en solución a una presión de 100 a 700 bar, preferiblemente a una presión de 100 a 400 bar. El proceso de polimerización en solución se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 50 a 150 °C, usándose en general iniciadores de radicales libres. Se mencionan los procesos de preparación adecuados para los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo mencionados anteriormente preparados por procesos de polimerización en solución, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 341 499, EP-A 0 510 478 y DE-A 38 25 450.
20
25

Habitualmente, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo usados como componente A1 o como componentes adicionales A2, A3, etc. que tienen un contenido de acetato de vinilo de ≥ 40 % en peso se denominan copolímeros EVM, donde la "M" en la designación indica la cadena principal saturada de la cadena principal de metileno del EVM.
30

Los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo que se usan como componente A1 u opcionalmente como componentes adicionales A2, A3, etc. que tienen un contenido de acetato de vinilo de ≥ 40 % en peso y preparados mediante el proceso de polimerización en solución a una presión de 100 a 700 bar se distinguen en particular por bajos grados de ramificación y, por lo tanto, bajas viscosidades. Además, estos copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo tienen una distribución estadísticamente más uniforme de sus bloques de construcción (α -olefina y acetato de vinilo) que los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo preparados por otros procesos.
35

Los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo, preferiblemente copolímeros de etileno-acetato de vinilo, usados anteriormente como componente A1 y opcionalmente como componentes adicionales A2, A3, etc. que tienen un contenido de acetato de vinilo de ≥ 40 % en peso en el componente A generalmente tienen valores de MFI (g/10 min), medidos de acuerdo con la norma ISO de 133 a 190 °C y una carga de 21,1 N, de 1 a 40, preferiblemente de 1 a 10, de forma particularmente preferible de 2 a 6. Las viscosidades de Mooney de dichos copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo de acuerdo con la norma DIN 53 523 ML 1+4 a 100 °C son en general de 3 a 50, preferiblemente de 4 a 35 unidades de Mooney.
40
45

Por ejemplo, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tienen un contenido de acetato de vinilo de 75 a 98 % en peso, un contenido de gel de $< 0,5$ % en peso y un peso molecular promedio en peso de > 150.000 , como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A-37 31 054, son adecuados como componente A1.

Los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo A2, A3, etc., especialmente adecuados, que se utilizan como componente A1 u opcionalmente como copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso en el componente A, son copolímeros de etileno-acetato de vinilo comercializados, por ejemplo, con los nombres comerciales Levapren® o Levamelt® de Lanxess Deutschland GmbH. Estos son copolímeros de etileno-acetato de vinilo particularmente preferidos, tales como Levapren® 600, Levapren® 700, Levapren® 800 y Levapren® 900, por ejemplo Levapren® 600, Levapren® 700, Levapren® 800 y Levapren® 900 que tienen contenidos de acetato de vinilo de $60 \pm 1,5$ % en peso, $70 \pm 1,5$ % en peso, 80 ± 2 % en peso y 90 ± 2 % en peso, respectivamente o los tipos correspondientes de Levamelt® que son adecuados como componente A1.
50
55

Por supuesto, los componentes A2, A3, etc. presentes como componentes adicionales opcionalmente además del componente A1 pueden ser, asimismo, independientemente del componente A1, los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo anteriormente descritos que tienen un contenido de ≥ 60 % en peso. Además, los componentes A2, A3, etc. opcionalmente presentes además del componente A1 pueden ser cualquier copolímero de α -olefina-acetato de vinilo conocido por el experto en la materia. Estos se pueden preparar mediante cualquier procedimiento conocido por el experto en la materia. Si los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo presentes en los componentes adicionales A2, A3, etc. tienen contenidos de acetato de vinilo de ≥ 40 % en peso, estos se preparan preferiblemente mediante un proceso de polimerización en solución descrito en los documentos EP-A-0 341 499,
60
65

EP-A-0 510 478 o DE-A-38 25 450. Los componentes adecuados A2, A3, etc. son en particular copolímeros de etileno-acetato de vinilo que se pueden obtener, por ejemplo con el nombre comercial Levapren® o Levamelt® de Lanxess Deutschland GmbH, tales como Levapren®400, Levapren®450, Levapren®452, Levapren®456, Levapren®500.

El uso de acuerdo con la invención de copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo que tienen un alto contenido de acetato de vinilo para proporcionar los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados que son adecuados en particular para la producción de materiales aislantes y protectores para cables o líneas tienen, además de la resistencia sobresaliente de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados a compuestos orgánicos, en particular petróleo o combustible, la ventaja de que los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados, debido a su alta polaridad debido a la presencia de un una gran proporción de acetato de vinilo utilizado en el copolímero tiene una excelente compatibilidad con las cargas polares. Los productos basados en los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo de acuerdo con la invención tienen un perfil de propiedades equilibrado, en particular buena flexibilidad y dureza, incluso con altos contenidos de carga. Esto es importante ya que las composiciones que contienen copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo y se usan como materiales aislantes y protectores deben proporcionarse con grandes cantidades de agentes ignífugos para cumplir con los requisitos de los materiales aislantes y protectores con respecto a la resistencia a la llama necesarios. Los agentes ignífugos utilizados habitualmente son las cargas polares, tales como los hidróxidos metálicos, mencionándose a continuación los hidróxidos metálicos adecuados. La cantidad de agentes ignífugos es en general de 30 a 200 partes en peso, basado en 100 partes en peso del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo. Por lo tanto, es importante una buena compatibilidad de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo con los agentes ignífugos.

El copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención, que contiene grupos siilo reticulables, se puede usar solo o en forma de mezclas con uno o más materiales poliméricos adicionales. Los materiales poliméricos pueden ser materiales termoplásticos y/o elastoméricos. Por ejemplo, es posible usar una mezcla que, además del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención, que contiene grupos siilo reticulables, contenga uno o más copolímeros de α -olefina-(met)acrilato, uno o más copolímeros de etileno-octeno y/o polietileno, en particular LDPE, copolímeros de α -olefina-(met)acrilato adecuados, copolímeros de etileno-octeno y polietileno, en particular LDPE, que son conocidos por los expertos en la materia. Los copolímeros de α -olefina-(met)acrilato preferidos son copolímeros de etileno-acrilato y etileno-metacrilato. Los (met)acrilatos adecuados que pueden usarse para la preparación de los copolímeros de α -olefina-(met)acrilato son ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes C_1 - C_8 lineales o ramificados. Ejemplos de ésteres adecuados son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo o (met)acrilato de terc-butilo. El (met)acrilato de n-butilo es particularmente preferido.

Los copolímeros de α -olefina-(met)acrilato, preferiblemente copolímeros de etileno-(met)acrilato, contienen en general de 1 a 30 % en moles, preferiblemente de 2 a 20 % en moles de (met)acrilato como comonómeros incorporados en (met)acrilato, el (met)acrilato de n-butilo es particularmente preferido.

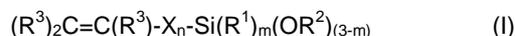
Los copolímeros de α -olefina-(met)acrilato, preferiblemente copolímeros de etileno-(met)acrilato, contienen en general de 1 a 30 % en moles, preferiblemente de 2 a 20 % en moles de (met)acrilato como comonómeros incorporados en forma de unidades polimerizadas. Además, los copolímeros de α -olefina-(met)acrilato pueden contener de 0 a 10 % en moles, preferiblemente de 1 a 5 % en moles, de comonómeros adicionales conocidos por las personas expertas en la materia, p.ej., ácido acrílico o ácido metacrílico, incorporado en forma de unidades polimerizadas. Además, los copolímeros de α -olefina-(met)acrilato contienen uno o más comonómeros basados en α -olefinas, preferiblemente etileno, y se incorporan en forma de unidades polimerizadas, en general de 70 a 99 % en moles, preferiblemente de 75 a 97 % en moles, la suma total de las unidades de comonómeros de (met)acrilato, las unidades de comonómero adicionales opcionalmente presentes y las unidades de α -olefina pueden ser 100 % en moles.

Las mezclas de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados de acuerdo con la invención y de al menos un copolímero de α -olefina-(met)acrilato, al menos un copolímero de etileno-octeno y/o polietileno, en particular LDPE, contienen en general de 50 a 99 % en peso, preferiblemente de 55 a 80 % en peso, de forma particularmente preferible de 60 a 70 % en peso, del al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado y de 1 a 50 % en peso, preferiblemente de 20 a 45 % en peso, de forma particularmente preferible de 30 a 40 % en peso, del al menos un copolímero de α -olefina-(met)acrilato, al menos un copolímero de etileno-octeno y/o polietileno, en particular LDPE, siendo la suma total de dichos componentes 100 % en peso. Por ejemplo, el al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado y el al menos un copolímero de α -olefina-(met)acrilato, el al menos un copolímero de etileno-octeno y/o polietileno, en particular LDPE, pueden estar presentes en las siguientes relaciones de peso, siendo la suma total del 100 % en peso: 50:50; 65:35 o 75:25.

Una ventaja de las mezclas mencionadas anteriormente que contienen al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado y al menos un copolímero de α -olefina-(met)acrilato es que puede tener lugar la reticulación simultánea de los componentes de la mezcla con un único sistema de reticulación. Los sistemas de reticulación adecuados se mencionan a continuación.

b) Al menos un silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable y que está injertado en el componente A, como componente B

5 El silano insaturado que se usa como componente B y que contiene al menos un grupo hidrolizable tiene preferiblemente la siguiente fórmula:



en la cual:

- 10 R¹ independientemente uno del otro, indica alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado,
- R² independientemente uno del otro, indica alquilo C₁-C₈ lineal, ramificado o cíclico, preferiblemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo,
- 15 X indica -(CR⁴)₂o-, -O(O)C(CR⁴)₂p-, -C(O)O-(CR⁴)₂q-, preferiblemente -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -O(O)C(CH₂)₃-, -C(O)O-(CH₂)₃-, -C(O)-O-CH₂-, -O(O)CCH₂-, -C(O)-O-(CH₂)₂-, -O(O)C(CH₂)₂-, de forma particularmente preferible -C(O)-O-CH₂-,
- 20 R³ independientemente uno del otro, indica hidrógeno, alquilo C₁-C₃, preferiblemente metilo, arilo, preferiblemente fenilo o aralquilo,
- n indica 0 o 1, preferiblemente 0,
- 25 m indica 0, 1 o 2, preferiblemente 0,
- R⁴ independientemente uno del otro, indica hidrógeno, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, p.ej., metilo o etilo, preferiblemente hidrógeno,
- 30 o indica 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2 o 3,
- p indica 1, 2 o 3,

35 viniltrietoxisilano, 3-metacriloximetiltrimetoxisilano, 3-metacriloiloximetiltrimetoxisilano, 3-metacriloiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, viniltriacetoxisilano, viniletoxidimetoxisilano, aliltrimetoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, aliltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, alilmetildimetoxisilano, vinilmetildietoxisilano, alilmetildietoxisilano, vinilmetildibutoxisilano y mezclas de los mismos. Viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 3-metacriloiloximetiltrimetoxisilano, 3-metacriloiloxipropiltrimetoxisilano o mezclas de los mismos se usan de forma particularmente preferible como componente B. Los silanos mencionados anteriormente están comercializados. El metacriloiloximetiltrimetoxisilano, un denominado alfa-silano, se puede obtener, por ejemplo, con el nombre comercial Geniosil® XL33 de Wacker Silicones.

45 El metacriloiloxipropiltrimetoxisilano, el denominado gamma-silano, se puede obtener, por ejemplo, con el nombre comercial Geniosil® GF31 de Wacker Silicones.

En una realización de la presente invención, se usan los denominados alfa-silanos en los cuales está presente un grupo metileno entre el átomo de Si y el grupo funcional (R³)₂C=(CR³)- como silanos insaturados que contienen al menos un grupo hidrolizable. Como resultado, se puede efectuar una reticulación particularmente buena de los copolímeros de α-olefina-acetato de vinilo de acuerdo con la invención que contienen grupos sililo reticulables a través de más de un sitio de reticulación.

55 El al menos un silano insaturado que se usa como componente B y que contiene al menos un grupo hidrolizable se usa para la preparación de los copolímeros de α-olefina-acetato de vinilo injertados de acuerdo con la invención en una cantidad de 1 a 10 partes en peso, particularmente de 5 a 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del copolímero de α-olefina-acetato de vinilo usado (componente A).

Injerto de al menos un silano insaturado que se usa como componente B y que contiene al menos un grupo hidrolizable en el componente A

60 El copolímero de α-olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención se obtiene injertando un copolímero de α-olefina-acetato de vinilo que tiene un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso (basado en la masa total del copolímero de α-olefina-acetato de vinilo de 100 % en peso) (componente A1) (Realización 1) o injertando una mezcla de copolímeros de α-olefina-acetato de vinilo, que se mencionó anteriormente con respecto al componente A (Realización 2), con al menos un silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable (componente B).

El injerto del al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo usado como componente A y, por lo tanto, la preparación de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados de acuerdo con la invención se puede efectuar según procedimientos conocidos por los expertos en la materia. Habitualmente, el injerto del al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo usado como componente A con al menos un silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable se efectúa en presencia de un iniciador de radicales libres.

Por lo tanto, la presente invención se refiere además a un proceso para la preparación del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención haciendo reaccionar uno o más copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo como componente A con al menos un silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable, como componente B, en presencia de un iniciador de radicales libres.

Iniciadores de radicales libres adecuados son los iniciadores de radicales libres habitualmente usados para injertar silanos insaturados en (co)polímeros de etileno. Iniciadores adecuados son compuestos que son capaces de producir sitios de radicales libres en los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo en las condiciones de reacción adecuadas para el injerto. Estos iniciadores tienen preferiblemente una semivida de menos de 6 minutos, preferiblemente menos de 1 minuto, a la temperatura de reacción del injerto. Iniciadores particularmente adecuados son peróxidos y perésteres orgánicos, p.ej., peróxido de benzoílo, peróxido de diclorobenzoílo, peróxido de dicumilo (DCP), peróxido de di-terc-butilo, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (obtenible con el nombre comercial Trigonox® 29-B50 de Akzo Nobel), 2,5-dimetil-2,5-di(peroxibenzoato)hex-3-ino, 1,3-bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, lauroil peróxido, peracetato de terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hex-3-ino, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano y perbenzoato de terc-butilo y mezclas de los mismos, preferiblemente peróxido de dicumilo o 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, y compuestos azo, por ejemplo azobisisobutironitrilo, dimetil azodiisobutirato y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los iniciadores usados son peróxidos, el peróxido de dicumilo (DCP), siendo el 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano muy particularmente preferidos.

La cantidad de iniciador utilizada depende del grado de injerto elegido y del iniciador utilizado. En general, el iniciador se usa en una cantidad de 0,01 a 2 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 1,5 partes en peso, de forma particularmente preferible de 0,8 a 1,0 partes en peso, basado en 100 partes en peso del componente A.

La preparación del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención se efectúa en general haciendo reaccionar el componente A con el componente B en presencia de al menos un iniciador de radicales a temperaturas de 20 °C a 190 °C, preferiblemente de 50 °C a 180 °C, de forma particularmente preferible de 60 a 170 °C. Los iniciadores de radicales adecuados se mencionan anteriormente.

El injerto puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado conocido por la persona experta en la materia. El injerto se efectúa preferiblemente en un extrusor, un mezclador interno (mezclador interno Banbury) o en un molino de rodillos. De forma particularmente preferible, se usa una extrusora, p.ej., una extrusora de husillo simple o de doble husillo, siendo muy particularmente preferida una extrusora de doble husillo. En una realización muy particularmente preferida, el injerto se efectúa por lo tanto por medio de extrusión reactiva.

Para llevar a cabo el injerto, los componentes A y B se pueden mezclar entre sí mediante cualquier método conocido por la persona experta en la materia. Por ejemplo, el componente A se puede introducir inicialmente y los componentes B y el iniciador de radicales libres se pueden agregar sucesivamente o en conjunto. Además, también es posible mezclar el componente A con el componente B y luego añadir el iniciador de radicales libres. Además, es posible añadir los componentes A y B y el iniciador de radicales libres simultáneamente. También es posible añadir un iniciador o un silano gradualmente en lugar de añadir la cantidad total del iniciador de radicales libres y/o del silano al comienzo del proceso.

El injerto puede llevarse a cabo de forma continua, por lotes o semicontinualmente; el injerto se realiza preferiblemente de forma continua.

En una realización, el componente B puede añadirse como un componente líquido. Si las condiciones de solubilidad lo permiten, además es posible añadir el iniciador de radicales libres en solución en el componente líquido.

El injerto se lleva a cabo generalmente durante un período de 0,1 a 15 minutos, preferiblemente de 0,5 a 6 minutos.

El rendimiento del injerto, es decir, la relación entre la cantidad de monómero injertado y la cantidad total de los monómeros utilizados por 100, depende, entre otros, de la relación entre el silano insaturado y el iniciador utilizado y es en general de 30 a 85 %, preferiblemente de 50 a 75 %. El contenido de silano en el polímero injertado, calculado como Si, es en general de 0,8 a 4 % en peso, preferiblemente de 1,2 a 3,6 % en peso, de forma particularmente preferible de 1,5 a 2,5 % en peso.

En principio, es posible añadir pequeñas cantidades de disolventes orgánicos, por ejemplo para facilitar la adición del componente B y/o la adición del iniciador de radicales libres. En una realización preferida, sin embargo, el injerto se lleva a cabo en ausencia de disolventes orgánicos.

Además, la mezcla utilizada en la reacción de injerto y que contiene los componentes A y B y al menos un iniciador de radicales libres puede contener adicionalmente adyuvantes de injerto y/o adyuvantes del procesamiento. Los adyuvantes de injerto y del procesamiento adecuados son conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, se pueden usar adyuvantes de injerto y del procesamiento de ácido esteárico (por ejemplo, Edenor® C 18 98-100 de

Cognis), estearatos, p.ej., estearato de Ca, aminas primarias de ácidos grasos, p.ej., octadecilamina (p.ej., Armeen® 18D de Akzo Nobel o Aflux® 18 de Rhein-Chemie), trifenilfosfito, dialquiltiofosfato de zinc (p.ej., Rhenogram ZDDT-50 de Rhein-Chemie), cumeno, N,N-dimetilanilina, 4-noneno, 1-dodeceno; sistemas de tampón, tales como MgO, antioxidantes, tales como antioxidantes fenólicos, p.ej., antioxidantes de la serie Irganox® de Ciba, y aditivos a base de silicona, p.ej., una combinación de goma de silicona de alta viscosidad y un ácido silícico (sílice), tal como se venden, por ejemplo, con el nombre comercial Genioplast® de Wacker Silicones. Los adyuvantes de injerto y/o procesamiento se usan en general en cada caso en una cantidad de 0,5 a 4 phr, preferiblemente de 1 a 3 phr (phr = partes por cien de caucho, es decir, basado en 100 partes en peso del componente A).

Además, la mezcla utilizada para la reacción de injerto puede contener otros componentes, tales como cargas, p.ej., carbonato de magnesio, en particular cargas que tienen propiedades retardantes la llama, que se mencionan a continuación.

Reticulación de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados de acuerdo con la invención

Los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados de acuerdo con la invención se pueden reticular por la influencia del agua mediante el proceso conocido por los expertos en la materia. La reticulación se efectúa preferiblemente en presencia de al menos un catalizador de reticulación. Catalizadores de reticulación adecuados (catalizadores de reticulación) son conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, carboxilatos metálicos, tales como laurato de dibutilestaño, estanoacetato, estanooctanoato, naftenato de plomo, octanoato de zinc, 2-etilhexanoato de hierro y naftenato de cobalto, compuestos de metales orgánicos, tales como ésteres de titanio y quelatos de titanio, p.ej., titanato de tetrabutilo, titanato de tetranilo y titanato de bis(acetilacetoni)diisopropilo, bases orgánicas, tales como etilamina, hexilamina, dibutilamina y piperidina, y ácidos, tales como ácidos minerales y ácidos grasos, y mezclas de los mismos pueden usarse como catalizadores de reticulación. Los catalizadores de reticulación preferidos son compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo laurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño y dioctanoato de dibutilestaño.

En el contexto de la presente solicitud, el agua puede estar presente en forma de humedad presente en la atmósfera, en forma de una atmósfera adicionalmente humedecida artificialmente, en forma de vapor y/o como agua líquida.

La reticulación se puede llevar a cabo exponiendo el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención a una atmósfera húmeda o sumergiendo dicho copolímero en agua líquida.

La reticulación se efectúa generalmente a temperaturas de 20 °C a 90 °C, preferiblemente de 40 °C a 90 °C, de forma particularmente preferible de 60 °C a 90 °C, de forma muy particularmente preferible de 60 a 85 °C.

La reticulación se puede efectuar, por ejemplo, en una cámara de condiciones a las temperaturas mencionadas anteriormente y a una humedad atmosférica de 60 a 100 %, preferiblemente de 70 a 90 %.

La reticulación de los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados de acuerdo con la invención que tienen grupos sililo reticulables se puede efectuar - como alternativa a la reticulación con agua opcionalmente en presencia de un catalizador de reticulación - mediante cualquier proceso conocido por el experto en la materia. Por ejemplo, se pueden usar reactivos de reticulación di o polifuncionales (reticulantes) que son reactivos con grupos -OH formados durante la reticulación de los grupos alcoxi hidrolizables de los grupos sililo del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención. Los grupos adecuados que son reactivos con los grupos -OH son, por ejemplo, grupos hidroxilo, amino, epoxi, isocianato, éster, amido y aziridino. Ejemplos de tales reticulantes son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, glicerol, poliglicerol, trietanolamina, propilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, etanolamina, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de sorbitán etoxilados, trimetilolpropano, pentaeritritol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, poli(alcohol vinílico), sorbitol, almidón, poliglicidil-éteres, tales como etilenglicol diglicidil-éter, polietilenglicol diglicidil-éter, gliceril-diglicidil-éter, gliceril-poliglicidil-éter, digliceril poliglicidil éter, poligliceril poliglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, pentaeritritol poliglicidil éter, propilenglicol diglicidil éter y polipropilenglicol diglicidil éter, compuestos de poliaziridina, tales como 2,2-bishidroximetilbutanol tris[3-(1-aziridinil)propionato], 1,6-hexametilendietilen urea, difenilmetano bis-4,4'-N,N'-dietilenurea, compuestos de halógeno-epoxi, tales como epiclorohidrina y alfa-metilepifluorohidrina, poliisocianatos, tales como 2,4-toluileno diisocianato, carbonato de hexametildiamina (DIAK) y hexametileno diisocianato, carbonatos de alquileo, tales como 1,3-dioxolan-2-ona y 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona, y además bisoxazolinas y oxazolidonas, poliamidoaminas y sus productos de reacción con epiclorohidrina, y además aminas policuaternarias, tales como condensados de dimetilamina con epiclorohidrina y homo- y copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y homo- y copolímeros de dimetilaminoetil(met) acrilato, que están opcionalmente cuaternizados con, por ejemplo, cloruro de metileno.

El carbamato de hexametildiamina (DIAK) y etilenglicol son particularmente adecuados.

Los reticulantes se usan generalmente junto con aceleradores de reticulación conocidos por las personas expertas en la materia. Un sistema de reticulación adecuado que comprende reticulante y acelerador es, por ejemplo, carbamato de hexametildiamina (DIAK), que se usa preferiblemente con al menos un acelerador de la reticulación,

p.ej., aceleradores de la reticulación de guanidina, tales como 3-di-o-tolilguanidina (DOTG), o bases bicíclicas fuertes, tales como 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno, p.ej., Rhenogran®XLA-60 (GE-2014).

La presente invención, por lo tanto, se refiere además a una composición reticulable que contiene

i) al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención como componente I, y

ii) opcionalmente al menos un catalizador para la reticulación de los grupos sililo reticulables presentes en el componente I.

Los catalizadores adecuados para la reticulación (catalizadores de reticulación) son los mencionados anteriormente. Los copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo injertados adecuados de acuerdo con la invención son también los mencionados anteriormente.

El catalizador de reticulación está presente en las composiciones reticulables de acuerdo con la invención en general en una cantidad de 0 a 3,5 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 3 partes en peso, de forma particularmente preferible de 0,7 a 1,2 partes en peso, basado en 100 partes en peso del componente I.

Las composiciones de acuerdo con la invención son materiales poliméricos retardadores de la llama exentos de halógenos (HFFR) que pueden procesarse para proporcionar artículos para los que la seguridad contra incendios es importante. Son adecuados en particular para la producción de materiales aislantes o protectores para cables o líneas. Las propiedades ventajosas que se logran con el uso de la composición reticulable de acuerdo con la invención ya se han mencionado anteriormente. A destacar, en particular, la resistencia de los artículos, en particular los materiales aislantes o protectores para cables o líneas, que contienen las composiciones reticulables de acuerdo con la invención, a hidrocarburos orgánicos, p.ej., aceite o combustible, y una buena compatibilidad con las cargas polares, un perfil de propiedades equilibrado, en particular una buena flexibilidad y dureza, que está presente incluso en el caso de altos contenidos de cargas.

La reticulación de las composiciones reticulables de acuerdo con la invención puede efectuarse, como se mencionó anteriormente, mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos en la materia. En una realización preferida, de acuerdo con la invención, la reticulación se efectúa con agua, opcionalmente en presencia de un catalizador reticulante. Para la preparación de composiciones reticuladas a partir de las composiciones reticulables de acuerdo con la invención, las composiciones reticulables se ponen en contacto con agua. La presente invención, por lo tanto, se refiere además a un proceso para la reticulación de las composiciones reticulables de acuerdo con la invención, que comprende poner las composiciones reticulables en contacto con agua. Las formas adecuadas de "agua" se han descrito anteriormente.

Habitualmente, la reticulación de las composiciones reticulables de acuerdo con la invención se efectúa mediante un procedimiento en el que la composición reticulable de acuerdo con la invención, que normalmente contiene opcionalmente al menos un catalizador para la reticulación además del al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención (como componente I), se expone a la acción del agua, habitualmente después de la conformación por extrusión u otras medidas adecuadas, opcionalmente con la adición de un catalizador reticulante. En una realización preferida, el catalizador de reticulación se añade inmediatamente antes o durante la reticulación al copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención.

En la fabricación de cables y líneas, en particular se conocen dos procesos de la técnica anterior, que se pueden usar de acuerdo con la invención. El primer proceso, que se conoce por la designación Sioplas y se describe en la patente US-3.646.155, se refiere a un proceso en el que, en una primera etapa, un polímero de acuerdo con la presente solicitud, al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo como componente A, que contiene un componente A1, siendo los componentes A y A1 los definidos anteriormente, se hace reaccionar en presencia de un iniciador de radicales libres con un silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable (componente B de acuerdo con la presente solicitud). Los componentes B adecuados son los mencionados anteriormente. En el proceso se forma un copolímero injertado - de acuerdo con la presente solicitud, el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención - que tiene grupos silano hidrolizables en las cadenas laterales. En una segunda etapa, los grupos silano hidrolizables del polímero injertado se hidrolizan por la acción del agua, y los grupos silanol formados se condensan bajo la influencia del al menos un catalizador para la reticulación. El catalizador para la reticulación se puede añadir antes, durante o después de la reacción de injerto. En una realización de la presente invención, el catalizador para la reticulación se añade preferiblemente al copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención inmediatamente antes de la conformación, ventajosamente en forma de la composición reticulable de acuerdo con la invención y de acuerdo con la presente solicitud, el catalizador para la reticulación del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención (como componente I) preferiblemente se homogeniza con el componente I. La composición reticulable de acuerdo con la invención sirve como una mezcla maestra. La ventaja de este procedimiento es que la preparación del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención se puede efectuar en las instalaciones del productor de materia prima y la mezcla con el catalizador para la reticulación se puede efectuar en

las instalaciones del productor de los moldes, preferiblemente de los cables y líneas.

El segundo proceso conocido en la técnica anterior es el proceso de Monosil. Este corresponde sustancialmente al proceso Sioplas mencionado anteriormente, aunque el catalizador para la reticulación se añade durante la propia reacción de injerto y la composición reticulable de acuerdo con la invención que se obtiene de este modo se conforma en un molde y se reticula inmediatamente después. Este proceso generalmente se lleva a cabo completamente en las instalaciones del productor de los moldes.

En el contexto de la presente invención, los moldes deben entenderse preferiblemente como cables y líneas.

Las líneas adecuadas generalmente están compuestas por un conductor (cable) y un aislamiento eléctrico. Opcionalmente, los conductores también pueden tener una capa externa como cubierta protectora además del aislamiento eléctrico. Los cables adecuados en el contexto de la presente invención son un grupo de conductores que están cubiertos con un material protector (como capa de cobertura).

El proceso para recubrir un cable comprende las etapas:

(a) extrusión de una mezcla que contiene uno o más copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo como componente A, de los cuales al menos uno, como componente A1, tiene un contenido de acetato de vinilo de $\geq 60\%$ en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo A1, y al menos un silano insaturado que tiene al menos un grupo hidrolizable, como componente B, en presencia de un alambre, obteniéndose un revestimiento sobre el alambre, y

(b) reticulación del revestimiento sobre el cable poniendo el hilo recubierto en contacto con agua, preferiblemente en presencia de un catalizador de reticulación.

Las condiciones de reacción adecuadas para la etapa de injerto (a) y para la etapa de reticulación (b) y los compuestos adecuados son las condiciones y compuestos de reacción mencionados anteriormente.

Componentes adicionales

La composición reticulable de acuerdo con la presente invención puede contener opcionalmente otros componentes que son conocidos por los expertos en la materia, además del componente I y opcionalmente el al menos un catalizador para la reticulación del componente I. Ejemplos de otros componentes adecuados son cargas que tienen propiedades ignífugas y adyuvantes y aditivos, tales como sustancias que pueden mejorar adicionalmente el retardo de la llama de las composiciones de acuerdo con la invención, antioxidantes, desactivadores de metales, adyuvantes retardantes de la llama, otras cargas y lubricantes, adyuvantes del procesamiento o pigmentos.

Las cargas adecuadas que tienen propiedades de protección contra la llama son preferiblemente agentes ignífugos exentos de halógenos, ya que las composiciones de acuerdo con la presente invención están exentas de halógenos. El agente ignífugo exento de halógenos es preferiblemente un agente ignífugo inorgánico. Los agentes inorgánicos ignífugos adecuados son conocidos por los expertos en la materia. Los agentes ignífugos inorgánicos preferidos son hidróxido de aluminio (también denominado hidruro de trióxido de aluminio (ATH)), hidróxido de magnesio (MDH), carbonato de magnesio y/o hidroxicarbonato de sodio y aluminio e hidrocalcita.

Preferiblemente se usan hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio (MDH) y/o carbonato de magnesio en las composiciones reticulables de acuerdo con la invención, de forma muy particularmente preferible hidróxido de aluminio (ATH) y/o hidróxido de magnesio (MDH). Los agentes ignífugos adecuados son conocidos por los expertos en la materia y habitualmente están disponibles comercialmente. Los agentes ignífugos preferiblemente usados anteriormente mencionados hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio pueden usarse en forma no tratada, ya que generalmente están comercializados, o pueden someterse a un tratamiento superficial. Los ejemplos de tratamiento superficial 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, p.ej., un silano que tiene un grupo vinilo terminal, un grupo metacrililoiloxi, un grupo glicidilo o un grupo amino. El tratamiento superficial del hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio se puede llevar a cabo, por ejemplo, mezclando el hidróxido de aluminio o el hidróxido de magnesio con un agente de tratamiento correspondiente por métodos conocidos por los expertos en la materia. Los hidróxidos de magnesio tratados con agentes de acoplamiento de silano están comercializados, por ejemplo, con los nombres comerciales Kisuma 5L, Kisuma 5N y Kisuma 5P de Kyowa Chemical Industry Company, Ltd., o Finemag MO-E de TMG Corporation y Magnefin® H5A de Albemarle y Apymag® AOH 60 VS 1 de Nabaltec.

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

El área superficial específica (área superficial BET) de la carga es en general $<50\text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 1 a $40\text{ m}^2/\text{g}$. El área superficial específica del hidróxido de aluminio (ATH) es de forma particularmente preferible de 3 a $12\text{ m}^2/\text{g}$ y el área superficial específica del hidróxido de magnesio (MDH) es de forma particularmente preferible de 4 a $12\text{ m}^2/\text{g}$.

Las sustancias que pueden mejorar adicionalmente el retardo de la llama de las composiciones de acuerdo con la invención son, por ejemplo, compuestos de cianurato de melamina, que se pueden obtener, 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., estanato de zinc, hidroestanato de zinc o borato de zinc, siendo posible obtener, por ejemplo, borato de zinc 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 estanato de zinc (ZnSnO_3) e hidroestanato de zinc ($\text{ZnSn}(\text{OH})_6$), por ejemplo, con los nombres comerciales Alcanex ZS y Alcanex ZHS de Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.

Antioxidantes adecuados son, por ejemplo, antioxidantes de la serie de aminas, tales como 4,4'-diocildifenilamina, N,N'-difetil-p-fenilendiamina, polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina; antioxidantes de la serie de fenol, tales como tetrakis pentaeritrito (3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato), octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, 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-alquiltiopropioniloxi)-5-t-butilfenil)sulfito, 2-mercaptobencimidazol y sus sales de zinc, y tetrakis(3-dodeciltiopropionato) pentaeritrito.

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

Ejemplos de sustancias adyuvantes retardantes de llama y 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 carbono blanco. En una realización preferida, las composiciones de acuerdo con la invención contienen carbonato de calcio como componente F además de los componentes A a E. En las composiciones de acuerdo con la invención, el carbonato de calcio usado puede ser, por ejemplo, carbonato de calcio finamente dividido, que se puede obtener, por ejemplo, con el nombre comercial Mikrosöh® de VK Damman KG.

Ejemplos de lubricantes adecuados son los lubricantes de la serie de los hidrocarburos, de la serie de los ácidos grasos, de la serie de los ácidos grasos amida, de la serie de los ésteres, de la serie de los alcoholes y de la serie de los jabones metálicos, lubricantes de la serie de los ésteres, de la serie de los alcoholes, siendo la serie de los jabones metálicos la preferida. Además, el estearato de zinc, el ácido esteárico y el estearato de magnesio y las amidas de ácidos grasos son adecuados como lubricantes.

Además, las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener polisiloxanos, en particular polidimetilsiloxano, como adyuvantes del procesamiento. Por ejemplo, se pueden obtener polidimetilsiloxanos adecuados con el nombre comercial Genioplast®SP de Wacker. Esta es una mezcla maestra de polidimetilsiloxano PDMS. Otros adyuvantes del procesamiento que se pueden usar en las composiciones reticulables de acuerdo con la invención son, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de zinc, ácido esteárico, cera de parafina, caucho de silicona y mezclas de los mismos.

Los pigmentos adecuados son conocidos por los expertos en la materia y están disponibles comercialmente.

La presente invención, por lo tanto, se refiere además a las composiciones reticulables de acuerdo con la invención, que contienen

- i) al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención, ya que los pigmentos adecuados son conocidos por los expertos en la materia y están disponibles comercialmente.

Las composiciones reticulables contienen los siguientes componentes:

- i) 100 partes en peso de al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado de acuerdo con la invención como componente I, y

- ii) de 0 a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso, de forma particularmente preferible de 0,02 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso del componente I, de al menos un catalizador para la reticulación de los grupos sililo reticulables presentes en el componente I, y

- iii) de 60 a 200 partes en peso, preferiblemente de 90 a 150 partes en peso, basado en 100 partes en peso del componente I, de al menos una carga que tiene propiedades ignífugas.

Los componentes adecuados I, catalizadores para reticulación y cargas que tienen propiedades ignífugas son los mencionados anteriormente.

Las composiciones reticulables de acuerdo con la invención o las composiciones reticuladas de acuerdo con la invención pueden procesarse para proporcionar artículos para los cuales la seguridad contra incendios es importante. Se usan preferiblemente para la producción de aislamiento de materiales protectores para cables y líneas.

La presente invención, por lo tanto, se refiere además a materiales aislantes o protectores para cables o líneas, que contienen una composición reticulada de acuerdo con la invención, y cables y líneas que contienen una composición reticulada de acuerdo con la invención. Las líneas adecuadas generalmente están compuestas de un conductor (cable) y de aislamiento eléctrico. Además del aislamiento eléctrico, el conductor también puede tener adicionalmente una capa exterior como cubierta protectora. En el contexto de la presente invención, los cables adecuados comprenden un grupo de conductores que están cubiertos con un material protector (capa revestimiento).

La composición reticulada de acuerdo con la invención puede usarse como aislamiento eléctrico o como material protector (capa de revestimiento) en forma de una segunda capa en un conductor o en forma de una capa de revestimiento en un cable. También es posible usar las composiciones reticuladas de acuerdo con la invención en cualquiera de estas capas. Las composiciones reticuladas de acuerdo con la invención se usan preferiblemente como materiales protectores (capa de revestimiento).

El grosor de las capas (aislante o protectora) formadas a partir de las composiciones de acuerdo con la invención alrededor de un conductor (cable) o un grupo de conductores no está limitado en general. El grosor preferido es, por ejemplo, de 0,3 a 3 mm.

Los materiales adecuados para conductores (cables) utilizados en los cables o líneas de acuerdo con la invención son en general cobre o aluminio o, en casos especiales, también superconductores, siendo particularmente preferido el cobre.

Los materiales adecuados que, cuando no se usa una composición reticulada de acuerdo con la invención, se usan como materiales aislantes o materiales protectores son conocidos por los expertos en la materia.

Los siguientes ejemplos explican adicionalmente la invención.

Ejemplos

Todos los datos de cantidades en las composiciones mencionadas a continuación se basan en 100 partes en peso de la mezcla de caucho mencionada en cada caso y se expresan en phr (partes por cien de caucho).

A. Mezclas que contienen una pluralidad de copolímeros de olefina-acetato de vinilo como componente A, de los cuales al menos uno, como componente A1, tiene un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo A1; y al menos un silano insaturado

A1 Composiciones adecuadas para injertar con silano insaturado

En la Tabla 1, las composiciones que son adecuadas para injertar silano insaturado y contienen una pluralidad de copolímeros de olefina-acetato de vinilo se mencionan en los Ejemplos 1 y 2. El contenido total de acetato de vinilo de las mezclas es 60,20 % en peso en el Ejemplo 1 y 68,80 % en peso en el Ejemplo 2. La preparación de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 se realiza mezclando los componentes mencionados en la Tabla 1.

Tabla 1:

Composición		1	2
ESCORENE® UL 00328 (EVA 29 % en peso contenido de acetato de vinilo)		15	20
Levapren® 500 HV (EVM 50 % en peso contenido de acetato de vinilo)		40	
Levapren® 600 HV (EVM 60 % en peso contenido de acetato de vinilo)			30
Levapren® 800 HV (EVM 80 % en peso contenido de acetato de vinilo)		45	
Levapren® 900 HV (FVM 90 % en peso contenido de acetato de vinilo)			50
Contenido de acetato de vinilo del compuesto		60,20%	68,80%
Total	(phr)	100	100
Densidad	(g/cm ³)	1,038	1,067

La Tabla 2 muestra las viscosidades de Mooney de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2, determinadas de acuerdo con la norma ASTM D 1646.

Tabla 2: Viscosidad Mooney ML 1+4 a 100 °C (ASTM D 1646)

Viscosidad Mooney (ASTM D 1646)	1	2
ML1 + 4/100 °C (MU)	21	22
Rel. después de 10 seg. (%)	12,85	11,46
Rel. después de 20 seg. (%)	8,09	6,87
Rel. después de 30 seg. (%)	618	5 04
Pendiente MSR (MU/s)	0,597	0,638

Las Figuras 1, 2, 3 y 4 muestran micrografías AFM de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2.

La **Fig. 1** muestra una micrografía AFM de la composición de acuerdo con el Ejemplo 1, registrada con una resolución de 40 μm , [15 phr (EVA 28 %)]/[40 phr (EVM 50 %)]/[45 phr (EVM 80 %)], contenido total de VA de 60,2 %.

La **Fig. 2** muestra una micrografía AFM de la composición de acuerdo con el Ejemplo 1, registrada con una resolución de 2,5 μm , [15 phr (EVA 28 %)]/[40 phr (EVM 50 %)]/[45 phr (EVM 80 %)], contenido total de VA 60,2 %.

La **Fig. 3** muestra una micrografía AFM de la composición de acuerdo con el Ejemplo 2, registrada con una resolución de 40 μm , [20 phr (EVA 28 %)]/[30 phr (EVM 60 %)]/[50 phr (EVM 90 %)], contenido total de VA 68,8 %.

La **Fig. 4** muestra una micrografía AFM de la composición de acuerdo con el Ejemplo 2, registrada con una resolución de 2,5 μm , [20 phr (EVA 28 %)]/[30 phr (EVM 60 %)]/[50 phr (EVM 90 %)], contenido total de VA 68,8 %.

A2 Injerto de la composición de acuerdo con el Ejemplo 1 con silano insaturado

La Tabla 3 muestra una composición (Ejemplo 3) provista para injertar con silano insaturado y basada en la composición de acuerdo con el Ejemplo 1 en la Tabla 1.

Tabla 3

Composición		3
ESCORENE® UL 00328 (EVA 28 % en peso contenido de acetato de vinilo)		15
LEVAPREN® 500 HV (caucho EVM 50 % en peso contenido de acetato de vinilo)		40
LEVAPREN® 800 HV (caucho EVM 80 % en peso contenido de acetato de vinilo)		45
DYNASYLAN® VTMO (vinil trimetoxisilano)		10
PERKADOX® BC-40 B-PD (peróxido de dicumilo 40 % activo)		1
MAGLITE® DE (óxido de magnesio MgO)		4
TRIFENILFOSFITO		1
EDENOR® C 18 98-100 (ácido esteárico)		3
AFLUX® 18 (GE 1855) (octadecilamina)		1
Total	(phr)	120
Densidad	(g/cm ³)	1,05

Las condiciones de procesamiento (condiciones de extrusión) para injertar las composiciones de acuerdo con el Ejemplo 1 con silano insaturado se muestran en la Tabla 4. El injerto se efectúa en una extrusora de doble husillo Berstorff ZE-25 con los perfiles de temperatura indicados en la Tabla 4 por medio de extrusión reactiva (Ejemplos 3A y 3B).

Tabla 4

N°	Velocidad del husillo RPM	Zonas de temperaturas del barril [°C]										Rendimiento [Kg/h]	Presión de cabeza bar	Temp. de fusión [°C]		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
3A	100	70	170	160	155	150	150	155	160	155	160	150	155	160	43	168
3B	100	70	180	170	160	155	155	160	160	160	165	160	165	160	53	178

A3 Reticulación de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 3A y 3B

5 La Tabla 5 muestra, en los Ejemplos 4A1, 4A2, 4B1 y 4B2, sistemas de reticulación para la reticulación de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 3A y 3B.

Tabla 5

Composición		4A1	4B1	4A2	4B2
3A		120		120	
3B			120		120
DIAK® NO. 1 (carbamato de hexametildiamina)		2			
RHENOGRAN® DOTG-70 (N'N di-o-tolilguanidina 70 % activo)		5,7			
AGUA					
DILAURATO DE DIBUTILESTAÑO (DBTL)					
Total	(PHR)	127,7	127,7	126,0	126,0
Densidad	(g/cm ³)	1,055	1,055	1,048	1,048

10 La reticulación de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 4A1, 4A2, 4B1 y 4B2 se efectúa en un reómetro (reómetro MDR 2000) a 170 °C (Tabla 6) y 190 °C (Tabla 7) en un período de 30 minutos con agua y dilaurato de dibutilestaño (DBTL) como un sistema de reticulación, el transcurso de la reticulación se controla mediante la medición del par como una función del tiempo (método: ASTM D 5289). Las tablas 6 y 7 muestran el transcurso de la reticulación sobre la base del par en función del tiempo.

15

Tabla 6

Reómetro MDR 2000 a 170 °C (ASTM D 5289)		4A1	4B1	4A2	4B2
MÍNIMO	(S'dNm)	2,65	2,93	2,59	2,48
MÁXIMO	(S'dNm)	4,32	4,32	4,74	4,29
t10	(seg)	18	16	12	20
t80	(seg)	97	97	106	216
t90	(seg)	198	169	222	441

Tabla 7

Reómetro MDR 2000 a 190 °C (ASTM D 5289)		4A1	4B1	4A2	4B2
MÍNIMO	(S'dNm)	2,57	2,12	2,25	2,07
MÁXIMO	(S'dNm)	4,25	4,50	4,51	4,15
t10	(seg)	10	9	11	13
t80	(seg)	52	34	58	105
t90	(seg)	107	51	98	224

20

A4 Composición del cable basada en la composición injertada con silano de acuerdo con el Ejemplo 3A

La Tabla 8 muestra un ejemplo (Ejemplo 5) para una mezcla de cables basada en la composición de acuerdo con el Ejemplo 3A. La preparación de la mezcla de cables no reticulada se efectúa mezclando los componentes mencionados en la Tabla 8.

25

Tabla 8

Composición		5
3A		100
APYMAG® AOH 60 VS1 (dihidróxido de magnesio BET= 6 m ² /g)		100
MAGFY® (carbonato de magnesio)		50
DILAURATO DE DIBUTILESTAÑO (DBTL)		1
Total	(phr)	251
Densidad	(g/cm ³)	1,582

Para la preparación de las mezclas de cables reticuladas, la composición de acuerdo con el Ejemplo 5 se vulcaniza (reticula) en un horno de calentamiento a 90 °C y 85 % de humedad atmosférica durante 8 horas. Las propiedades mecánicas y el LOI (ASTM D 2863) se presentan en la Tabla 9.

30

Tabla 9

Propiedades mecánicas		5
Resistencia a la tracción (ASTM D 412)	(MPa)	9,8
Elongación a la rotura (ASTM D 412)	(%)	158
M 50 (ASTM D 412)	(MPa)	6,0
M 100 (ASTM D 412)	(MPa)	6,8

Dureza (ASTM D 2240)	(Shore A)	85
LOI (ASTM D 2863)	(%)	32

B Mezclas que contienen un copolímero de olefina-acetato de vinilo como componente A1, que tiene un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo A1, y al menos un silano insaturado

5

B1 Injerto de copolímeros de olefina-acetato de vinilo con silano insaturado

La Tabla 10 muestra composiciones provistas para injertar con silano insaturado y basadas en copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tienen un contenido de acetato de vinilo de 60 % en peso y 80 % en peso.

10

Las condiciones de procesamiento para injertar las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 6 y 7 con silano insaturado se muestran también en la Tabla 10. El injerto se efectúa en una unidad extrusora de doble husillo Coperion W & P ZSK 40 Sc por medio de extrusión reactiva con los parámetros de extrusión establecidos en la Tabla 10 (Ejemplo 6 (60 % en peso de acetato de vinilo) y Ejemplo 7 (80 % en peso de acetato de vinilo)).

15

Tabla 10

N.º	Formulación	Cantidad de levadura kg/h	Unidad de dosificación 2 kg/h	Unidad de dosificación 4 kg/h	Extrusora de fusión K&E ESE 1.35.27						Extrusora reactiva ZSK 40SK																			
					Velocidad del husillo Extr. % Eje mm	Presión en cabeza Eje % bar	Z1 °C	Z2 °C	Z3 °C	Z4 °C	Eje °C	Velocidad del husillo Extr. mm	%	Nm	Energía específica Extr. kWh/kg	Vacío bar	Presión bar	Z1 °C	Z2 °C	Z3 °C	Z4 °C	Z5 °C	Z6 °C	Z7 °C	Z8 °C	Z9 °C	Z10 °C	Temperatura de fusión Int. °C	Después de la matriz Ext. °C	
6	1) Leveqren® 600HV (EVA 60% en peso de contenido de acetato de vinilo) 2) Dynasylan® VIMO (trimetoxi-silano de vinilo) 3) Trifenil fosfito 4) Perkalox® BC-IT (peróxido de dicumilo) (95:5)	10	0,5	0,5	Extr. 100 Eje 11	120	170	170	170	170	170	70	63	400,5	0	57-60	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	162	173
7	1) Leveqren® 800HV (EVA 80% en peso de contenido de acetato de vinilo) 2) Dynasylan® VIMO (trimetoxi-silano de vinilo) 3) Trifenil fosfito 4) Perkalox® BC-EF (peróxido de dicumilo) (95:5)	10	0,3	0,7	Extr. 100 Eje 9	120	170	170	170	170	170	70	59	383,5	0	50-55	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	158	167

ES 2 665 934 T3

B2 Reticulación de las composiciones de acuerdo con los ejemplos 6 y 7

La reticulación de las composiciones de acuerdo con los ejemplos 6 y 7 se efectúa en un reómetro (reómetro MDR 2000) a 190 °C en un período de 30 minutos con 5 phr de agua y 1 phr de dilaurato de dibutilestano (DBTL) como sistema de reticulación, el transcurso de la reticulación se controla mediante la medición del par como una función del tiempo (método: ASTM D 5289). La Tabla 11 muestra el transcurso de la reticulación sobre la base del par como función del tiempo.

Tabla 11

Reómetro MDR 2000 (ASTM D 5289)		6	7
Par mínimo	[dNm]	1,3	0,2
Par máximo	[dNm]	21,5	11,8
Valor de par final	dNm	21,5	11,8
Delta S'	dNm	20,3	11,6
Tiempo incrementado TS1	S	12,0	23,4
Tiempo incrementado TS2	S	28,8	40,8
Tiempo de conversión 10 %	S	29,0	25,7
Tiempo de conversión 80 %	S	555,8	591,4
Tiempo de conversión 90 %	S	771,1	798,2

B3 Composición del cable basada en la composición injertada con silano de acuerdo con el Ejemplo 7

La Tabla 12 muestra un ejemplo (Ejemplo 8) para una mezcla de cables basada en la composición de acuerdo con el Ejemplo 7. La preparación de la mezcla de cables no reticulada se efectúa mezclando los componentes mencionados en la Tabla 12.

Tabla 12

Composición		8
7 (FVM injertado con silano 80 % en peso contenido de acetato de vinilo)		100
Catalizador DILAURATO DE DIBUTILESTANO (DBTL)		1
MAGNIFIN® H-5A (dihidróxido de magnesio BET=5 m ² /g con vinil trimetoxisilano 1 %)		100
APYMAG® AOH 60 VS1 (dihidróxido de magnesio BET=6 m ² /g con vinil trimetoxisilano 1 %)		50
Total	phr	251,0
Densidad	(g/cm ³)	1,626

Las viscosidades de Mooney (ASTM D 1646) de la composición de acuerdo con el Ejemplo 8 se indican en la Tabla 13.

Tabla 13

Viscosidad Mooney ASTM D 1646		8
ML1+4/140°C	(MU)	35
Rel. después de 10 seg.	(%)	13,87
Rel. después de 20 seg.	(%)	10,83
Rel. después de 30 seg.	(%)	9,60
Pendiente MSR	(MU/s)	0,463

Para la preparación de las mezclas de cables reticuladas, la composición de acuerdo con el Ejemplo 8 se vulcaniza (reticula) en un horno de calentamiento a 90 °C y 85 % de humedad atmosférica durante 8 horas. Las propiedades mecánicas (ASTM D 412, 2240 y 470) y el LOI (ASTM D 2863) se indican en la Tabla 14.

Tabla 14

Propiedades mecánicas		8
Resistencia a la tracción (ASTM D 412)	(MPa)	11,4
Elongación a la rotura (ASTM D 412)	(%)	165
M 50 (ASTM D 412)	(MPa)	9,1
M 100 (ASTM D 412)	(MPa)	11,2
Dureza (ASTM 2240)	(Shore A)	76
Resistencia a la propagación del desgarro (ASTM D 470)	(N/mm)	2,0
LOI (ASTM D 2863)	(%)	42

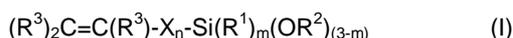
REIVINDICACIONES

1. Composiciones reticulables que contienen:

- 5 i) 100 partes en peso de al menos un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado como componente I, y
 ii) de 0 a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso, de forma particularmente preferible de 0,02 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso del componente I, de al menos un catalizador para la reticulación de los grupos sililo reticulables presentes en el componente I, y
 10 iii) de 60 a 200 partes en peso, preferiblemente de 90 a 150 partes en peso, basado en 100 partes en peso del componente I, de al menos una carga que tiene propiedades ignífugas;

estando el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado que contiene grupos sililo reticulables compuesto de

- 15 a) uno o más copolímeros de α -olefina-acetato de vinilo como componente A, de los cuales al menos uno, como componente A1, tiene un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, basado en el peso total del copolímero de α -olefina-acetato de vinilo A1, siendo el contenido total de acetato de vinilo del 55 al 70 % en peso, basado en el peso total del componente A, o estando el componente A compuesto exclusivamente por el componente A1, teniendo un copolímero de α -olefina-acetato de vinilo un contenido de acetato de vinilo de ≥ 60 % en peso, basado en el componente A1,
 20 b) al menos un silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable y que está injertado en el componente A, como componente B, en donde el silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable tiene la siguiente fórmula:



25 en la cual:

- R^1 independientemente uno del otro, indica alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado,
 R^2 independientemente uno del otro, indica alquilo C_1 - C_8 lineal, ramificado o cíclico, preferiblemente metilo, etilo, n-propilo o isopropilo,
 30 X indica $-(CR^4_2)_o-$, $-O(O)C(CR^4_2)_p-$, $-C(O)O-(CR^4_2)_q-$, preferiblemente $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-O(O)C(CH_2)_3-$, $-C(O)O-(CH_2)_3-$, $-C(O)-O-CH_2-$, $-O(O)CCH_2-$, $-C(O)-O-(CH_2)_2-$, $-O(O)C(CH_2)_2-$, de forma particularmente preferible $-C(O)-O-CH_2-$,
 R^3 independientemente uno del otro, indica hidrógeno, alquilo C_1 - C_3 , preferiblemente metilo, arilo, preferiblemente fenilo o aralquilo,
 35 n indica 0 o 1, preferiblemente 0,
 m indica 0, 1 o 2, preferiblemente 0,
 R^4 independientemente uno del otro, indica hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado, p.ej., metilo o etilo, preferiblemente hidrógeno,
 40 o indica 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 1, 2 o 3,
 p indica 1, 2 o 3,
 q indica 1, 2 o 3,

45 en las cuales la reticulación se puede llevar a cabo exponiendo el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado a una atmósfera húmeda o sumergiendo el copolímero en agua líquida.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** en el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado, el contenido de acetato de vinilo del componente A1 es del 70 al 98 % en peso, preferiblemente del 70 al 90 % en peso.

3. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** en el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado, la α -olefina del componente A se selecciona del grupo que consiste en eteno, propeno, n-buteno, isobuteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, preferiblemente eteno y propeno, de forma particularmente preferible eteno.

4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** en el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado el silano insaturado se selecciona del grupo que consiste en viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, 3-metacriloximetiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloximetiltriethoxisilano, 3-metacrililoiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, viniletoxidimetoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, alilmetildimetoxisilano, vinilmetildietoxisilano, alilmetildietoxisilano, vinilmetildibutoxisilano y mezclas de los mismos, preferiblemente viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, 3-metacrililoiloximetiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano o mezclas de los mismos.

5. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de α -olefina-acetato de vinilo injertado está compuesto de 1 a 10 partes en peso, preferiblemente de 5 a 10 partes en peso, de al menos un silano insaturado que contiene al menos un grupo hidrolizable (componente B), basado en 100 partes en peso del

copolímero de α -olefina-acetato de vinilo usado (componente A).

6. Uso de la composición reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la producción de materiales aislantes o protectores para cables o líneas.

5 7. El proceso para la reticulación de composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende poner la composición reticulable en contacto con agua.

8. La composición reticulada obtenible por un proceso de acuerdo con la reivindicación 7.

10 9. Materiales aislantes o protectores para cables o líneas que contienen una composición reticulada de acuerdo con la reivindicación 8.

15 10. Cables o líneas que contienen una composición reticulada de acuerdo con la reivindicación 8.

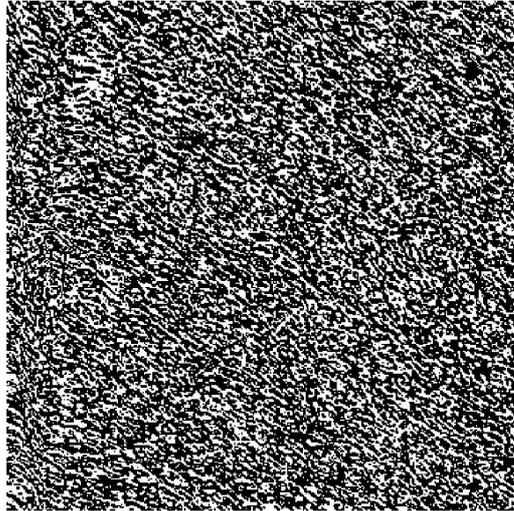


Fig. 1

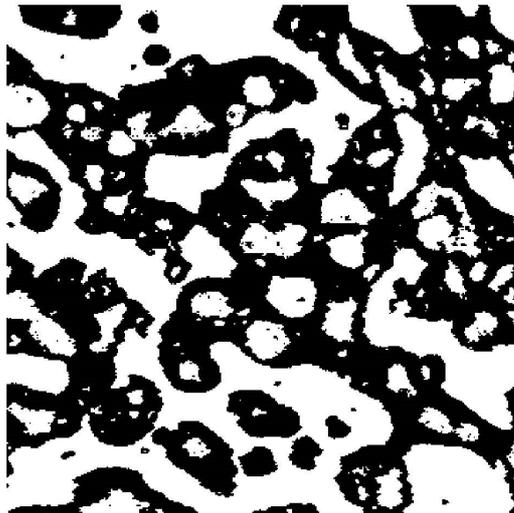


Fig. 2

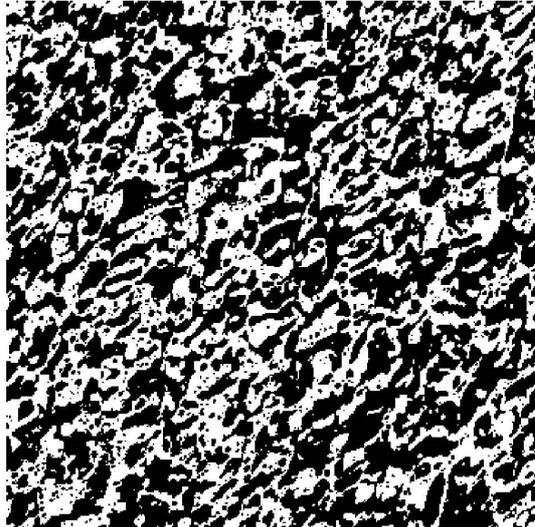


Fig. 3



Fig. 4