

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 985**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2015 PCT/EP2015/071072**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16041946**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2015 E 15763015 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3194476**

54 Título: **Película con reticulación moderada**

30 Prioridad:

18.09.2014 EP 14185403

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

05.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COSTA, FRANCIS;
BERGQVIST, MATTIAS;
HELLSTRÖM, STEFAN;
BROEDERS, BERT;
GALGALI, GIRISH SURESH;
PIEL, TANJA;
SULTAN, BERNT-AKE;
VERHEULE, BART y
ODERKERK, JEROEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 684 985 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

Película con reticulación moderada

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a una película. La película está fabricada a partir de una composición de polímero que tiene un polímero de etileno (a) con un comonómero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables y un aditivo (b), en donde el aditivo es un compuesto orgánico que comprende al menos un resto amina. La película tiene la característica de que tiene un contenido de gel menor del 10 % en peso después de 7 días en condiciones ambiente y un contenido de gel de al menos el 15 % en peso de contenido de gel después de 14 días a 100 °C.

La invención se refiere también a un proceso para la fabricación de la película y un laminado con la película.

10 Antecedentes de la invención

Hay muchos y variados laminados. El laminado que busca esta invención es un laminado que comprende al menos una capa de vidrio y al menos una capa hecha de polímero. El objeto de estas dos capas son unas buenas propiedades ópticas y unas buenas propiedades a alta temperaturas, es decir, que el laminado pueda usarse en lugares cálidos. Comúnmente, se añaden otras capas con funcionalidad adicional.

15 La composición de polímero de la técnica anterior más común es un copolímero de acetato etilvinilo (EVA) reticulado con peróxido que se extruye como una hoja a partir de una composición de copolímero de EVA que comprende un peróxido orgánico como un agente reticulante y estabilizadores. La reticulación del EVA es necesaria para proporcionar a la capa suficiente resistencia a mayores temperaturas porque, durante el uso, la temperatura típicamente es de 40 °C a 80 °C.

20 La película laminada típicamente se produce en un proceso de laminado al vacío. En este proceso, los componentes del laminado, después de haberlos ensamblado, se ponen en un aparato de laminación al vacío, en el cual por aplicación de una temperatura elevada de aproximadamente 100 °C a 180 °C, típicamente 150 °C, y una presión de membrana aumentada durante un tiempo de aproximadamente 10 a 30 minutos, el laminado se forma al vacío.

25 Un inconveniente del EVA reticulado con peróxido como capa en un laminado es las temperaturas comparativamente altas y tiempos de laminado largos que están provocados por la necesidad de descomponer el peróxido orgánico en el laminado y para conseguir la reacción de reticulación. De esta manera, la velocidad de producción del laminado es baja.

30 Sin embargo, el uso del EVA reticulado con peróxido como capa de polímero tiene algunos inconvenientes. Se sabe bien que los laminados muestran degradación óptica con el tiempo, que puede ocurrir como una decoloración de las películas originalmente incoloras, transparentes. Además, se ha informado de otros problemas tales como deslaminado en las interfaces, penetración de agua y arqueo, agrietamiento debido a tensiones de expansión/contracción y desgaste a la intemperie.

35 Es un objeto de la presente invención proporcionar un material de película en el que se reduzcan en gran medida los inconvenientes de las tecnologías conocidas, especialmente el uso de polímeros reticulados con peróxido como material de película. En particular, es un objeto de la invención proporcionar una película para un laminado que permita mejorar y facilitar el proceso de producción del laminado, por ejemplo por acortamiento del tiempo necesario para laminar el laminado y, al mismo tiempo, que tenga una menor tendencia a degradarse.

40 El polivinilbutiral (PVB) es un material de capa de película común para laminados con capas de vidrio. La película de PVB tiene una buena adhesión y propiedades ópticas. El material tiene una alta polaridad que atrae el agua. El EVA tiene el mismo problema. Además, el PVB es extremadamente blando y pegajoso. Por lo tanto, la película de PVB debe usarse con una capa de liberación o revestimiento. De lo contrario, el rollo de película de PVB será difícil de desbobinar.

Técnica anterior

45 El documento EP1524292 describe un método para reticular EVA injertado con silano con una amina con impedimentos estéricos para su uso en cables. Los ejemplos muestran una reticulación rápida a temperaturas elevadas, que implica reticulación moderada en condiciones ambiente.

El documento EP2562768 describe una capa de cable con un polietileno con grupo(s) silano hidrolizable(s) y un catalizador de condensación de silanol que es una amina secundaria. La velocidad de reticulación es alta y, en la

tabla 4, la reticulación es inmediata a temperaturas elevadas.

El problema general de la técnica anterior es encontrar una velocidad de reticulación tan rápida como sea posible.

Breve resumen de la invención

La invención es una película que comprende una composición de polímero

- 5 - un polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables y
- al menos un aditivo (b), en donde el aditivo es un compuesto orgánico que comprende al menos un resto amina

10 en donde la película tiene un contenido de gel menor del 10 % en peso después de 7 días en condiciones ambiente y un contenido de gel de al menos el 15 % en peso de contenido de gel después de 14 días a 100 °C, cuando se mide como se describe en los "Métodos de ensayo".

Se definen los polímeros como que tienen más de al menos 1000 unidades de repetición. La definición de polímero de etileno es un polímero con más del 50 % en peso de monómero de etileno. El polietileno puede comprender además alfa-olefinas y comonomeros con grupo(s) vinilo y grupo(s) funcional(es) tales como comonomeros polares.

15 Que el(los) grupo(s) silano que sean hidrolizables significa que una reacción de condensación de silanol puede formar enlaces covalentes con otro(s) grupo(s) silano. El(los) grupo(s) silano pueden formar enlaces covalentes con otros grupo(s) silano del polímero reticulable de silano y formar una red. El grado de reticulación puede medirse, por ejemplo, por fluencia o por el contenido de gel. Otra ventaja de los grupos silano es que el polímero es compatible con la capa de vidrio y se conseguirá una buena adhesión. Puesto que el(los) grupo(s) silano están unidos covalentemente a la estructura básica del polímero, no pueden enriquecerse por ejemplo en la superficie de la

20 película. La película será más uniforme y consistente, lo que significa que la película homogénea no tendrá puntos de inicio para deslaminado desde otras capas.

El contenido de gel es una medida del grado de la red de reticulación. El método para medir el contenido de gel se describe en el "Método de ensayo". Un alto contenido de gel significa que se forma una red completa, incluyendo más o menos de toda la composición de polímero. El objeto de esta invención es fabricar una película para un

25 laminado con una capa de vidrio delantera con al menos una capa fabricada a partir de la composición de polímero.

El contenido de gel es un método común para medir el grado de reticulación de un polímero. En ciertas aplicaciones, medir la fluencia es el método más apropiado para medir las propiedades a alta temperatura. Puesto que este parámetro es específico para la aplicación y no común, se ha elegido la propiedad de contenido de gel.

30 El montaje del laminado se realiza en varias etapas. La primera etapa es crear una película que comprenda una resina base, con los aditivos apropiados, tales como antioxidantes y otros estabilizadores tales como estabilizadores de proceso, desactivadores metálicos y, especialmente, estabilizadores de UV.

La película normalmente se fabrica en un productor de película y se transporta al montador del laminado. El laminado se fabrica laminando la película para formar el laminado con una capa de vidrio delantera con al menos una capa fabricada de la composición de polímero. Es esencial que la película que se va a laminar tenga un bajo

35 contenido de gel. El laminado usando una película reticulada da una baja adhesión, lo que significa que el laminado se deslaminará fácilmente. Es esencial que la reticulación tenga lugar después del laminado.

La actividad del aditivo (b) comprende, al menos, un resto amina que es difícil de predecir. Un experto en la materia puede identificar, a partir de una lista de aditivos disponibles, con la orientación de que la película tendrá un contenido de gel menor del 10 % en peso después de 7 días en condiciones ambiente y un contenido de gel de al

40 menos el 15 % en peso de contenido de gel después de 14 días a 100 °C, un aditivo (b) apropiado que comprende, al menos, un resto amina. La actividad depende de la actividad del aditivo con al menos un resto amina, del tipo de grupo(s) silano, del contenido de humedad, de la temperatura, de la composición de polímero y otros aditivos.

Para poder laminar la película, esta no debe estar reticulada, es decir, debe tener un contenido de gel menor del 10 % en peso (definido como no reticulado). La reacción de condensación de silanol no es activa cuando no es

45 necesaria. Si el laminado se instala en un lugar cálido, es decir en un desierto, la reacción de condensación se activará. El material se reticulará y las propiedades de fluencia mejorarán.

La invención usa un aditivo con al menos un resto amina que condensa el(los) grupo(s) silano de forma extremadamente lenta.

Una ventaja es que el sistema es durmiente cuando no se necesita y activo cuando sí se necesita. Si el laminado se expone a alto calor, el aditivo con al menos un resto amina se activará y reticulará la película.

La invención en detalle

5 En una realización de la invención, la película tiene un contenido de gel adecuadamente menor del 8 % en peso después de 7 días en condiciones ambiente y más adecuadamente menor del 5 % en peso después de 7 días en condiciones ambiente. Además, la película tiene un contenido de gel de al menos el 20 % en peso después de 14 días a 100 °C y, más adecuadamente, un contenido de gel de al menos el 30 % en peso después de 14 días a 100 °C, cuando se mide como se describe en los "Métodos de ensayo".

10 El polímero de etileno (a) con un comonómero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables está adecuadamente en una cantidad de al menos el 80 % en peso de la composición de polímero, más adecuadamente, mayor del 90 % en peso de la composición de polímero.

15 La composición de polímero puede contener una fracción más pequeña de otro(s) polímero(s). Es esencial que estas fracciones de polímero formen una fase con el polímero de etileno (a) con un comonómero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables. Si los polímeros están formando dos o más fases, el rendimiento óptico de la combinación de polímero se deteriorará. Otras fracciones de polímero se añaden normalmente como mezclas madre para aditivar la composición de polímero.

20 En una realización de la invención, el polímero de etileno (a) con un comonómero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables tiene adecuadamente una densidad de al menos 900 kg/m³ y, más adecuadamente, una densidad de al menos 910 kg/m³ y, lo más adecuadamente, una densidad de al menos 920 kg/m³, adecuadamente la densidad es menor de 960 kg/m³ o más adecuadamente menor de 950 kg/m³

25 El polímero de etileno (a) con un comonómero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables puede prepararse por diversos procesos convencionales. El (los) grupo(s) silano hidrolizables pueden introducirse en el polietileno por copolimerización de, por ejemplo, monómeros de etileno con comonómero(s) que contiene(n) grupo silano, o por injerto, es decir, por modificación química del polímero por adición de grupo(s) silano, principalmente mediante una reacción por radicales. Los beneficios de la copolimerización son que no están presentes residuos de peróxido polares o vinilsilanos no reaccionados en el artículo final. Esto hará al producto final más uniforme, con mejor consistencia y calidad mejorada. La estabilidad de almacenamiento del etileno copolimerizado con vinil trietoxi silano y/o vinil trimetoxi silano preparado en un proceso con radicales a alta presión mejora en gran medida, en comparación con las soluciones injertadas. Otro beneficio es una menor manipulación de vinil silanos líquidos que son inflamables y tienen un fuerte olor. Otros beneficios son menos residuos, menor prevulcanización (reticulación prematura en la extrusora) y ciclos de producción más largos (menor limpieza de las extrusoras). La copolimerización es el proceso de producción preferido del polímero de etileno (A) con unidades que contienen grupo(s) silano. La cantidad de grupo(s) silano puede disminuir en comparación con el injerto, mientras que retiene la misma adhesión. La razón para esto es que todo(s) el(los) grupo(s) silano está(n) copolimerizado(s) 35 mientras que el polímero de injerto normalmente contiene silano no reaccionado con residuos de peróxido.

El polímero preparado por copolimerización en un proceso con radicales a alta presión se denomina polietileno de baja densidad (LDPE) si el polímero constituye más del 50 % en peso de monómeros de etileno. El polímero de etileno (A) con unidades que contienen grupo(s) silano adecuadamente es un polietileno de baja densidad que contiene grupo(s) silano.

40 El proceso con radicales a alta presión se produce a alta presión con polimerización iniciada por radicales libres (denominada polimerización por radicales a alta presión (HP)), opcionalmente usando un agente de transferencia de cadena (CTA) para controlar el MFR del polímero. El reactor HP puede ser, por ejemplo, un reactor bien conocido tubular o de tipo autoclave o una mezcla de los mismos, preferentemente un reactor tubular. La polimerización a alta presión (HP) y el ajuste de las condiciones de proceso para una adaptación adicional de las otras propiedades de la olefina dependiendo de la aplicación final deseada se conocen bien y se describen en la bibliografía, y un experto en la materia puede usarlo fácilmente. Las temperaturas de polimerización adecuadas varían hasta 400 °C, preferentemente de 80 a 350 °C y la presión de 70 MPa, preferentemente de 100 a 400 MPa, más preferentemente de 100 a 350 MPa. La presión puede medirse al menos después de la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura puede medirse en diversos puntos durante todas las etapas.

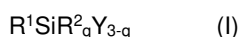
50 Pueden encontrarse otros detalles de la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización por radicales a alta presión, entre otros, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), pág. 383-410 y en Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R. Klimesch, D. Littmann and F.-O. Mähling pág. 7181-7184.

En una realización, no se ha añadido peróxido en la composición de polímero. Esta realización requiere que el(los) grupo(s) silano hidrolizables se introduzcan al polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables por copolimerización en un proceso por radicales a alta presión.

5 En una realización de la película, la composición de polímero está exenta de dilaurato de dibutilestano (DBTDL), dilaurato de dioctilestano (DOTDL), que no son respetuosos con el medio ambiente, y está exenta de compuestos con grupos ácido sulfónico que se sabe que degradan los aditivos que comprenden restos amina.

El polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contiene grupo(s) silano que son hidrolizables tiene un MFR₂ de 0,1 a 50 g/10 min, adecuadamente de 0,5 a 30 g/10 min y, más adecuadamente, de 10 a 25 g/10 min.

10 El comonomero o compuesto que contiene grupo(s) silano como unidades que contienen grupo(s) silano (b) es un compuesto de silano insaturado hidrolizable representado por la fórmula



en donde

R¹ es un grupo hidrocarbilo etilénicamente insaturado, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo,

cada R² es independientemente un grupo hidrocarbilo saturado alifático,

15 Y, que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y

q es 0,1 o 2.

20 Son ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado aquellos en donde R¹ es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxi propilo; Y es un grupo metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o alquil o arilamino; y R², si está presente, es un f en donde R¹ es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxi propilo; Y es metoxi, etoxi.

25 En una realización el polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables se fabrica por un proceso por radicales a alta presión, es decir, un polietileno de baja densidad. Otro beneficio del polímero copolimerizado de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables es que no hay espaciador presente entre la estructura básica de carbono del polímero y el grupo trietoxi silano y/o el grupo trimetoxi silano, es decir, el átomo de silano está unido directamente a la estructura básica del polímero. La estereoquímica para un polímero copolimerizado está mucho más restringida debido a la ausencia de espaciadores, en otras palabras, el grupo silano está más impedido. Por lo tanto, el posicionamiento del catalizador de condensación en la posición correcta es más difícil. Esto dará como resultado una menor actividad del catalizador de condensación. Esto hace que la reticulación sea más lenta. En todos los sistemas injertados, será de al menos 2 átomos de carbono entre la cadena de la estructura básica de carbono y el(los) grupo(s) silano (espaciadores), lo que hace el sistema mucho más reactivo. Esto significa que para un sistema injertado debe usarse un aditivo (b) menos reactivo con al menos un resto amina. Debe seleccionarse después de los criterios de que la película tenga un contenido de gel menor del 10 % en peso después de 7 días en condiciones ambiente y un contenido de gel de al menos el 15 % en peso de contenido de gel después de 14 días a 35 100 °C.

40 En otra realización de la invención el polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables comprende comonomeros polares (c) adicionales, excluyendo comonomeros con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables. El polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables tiene adecuadamente una cantidad total de comonomeros polares (c), excluyendo comonomeros con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables, del 10 % al 30 %, adecuadamente del 15 % al 30 %.

45 Son ejemplos de comonomeros polares (c): ésteres de vinilcarboxilato, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de hidroxietilo, ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, derivados de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica y éteres de vinilo tales como vinil metil éter y vinil fenil éter. El etileno polar se produce por un proceso por radicales a alta presión.

50 Los comonomeros polares (c), excluyendo unidades que contienen grupo(s) silano, pueden seleccionarse adecuadamente de acetato de vinilo (VA), butilacrilato (BA), metilacrilato (MA), metilmetacrilato (MMA) y etilacrilato (EA). Los comonomeros polares afectarán a la actividad del aditivo (b), que comprende al menos un resto amina. Si los comonomeros polares (c) son de naturaleza ácida, la actividad del aditivo (b), que comprende al menos un resto

amina, disminuirá. El rendimiento global del sistema es la suma de todos los componentes. Los comonómeros polares (c) más adecuados, excluyendo unidades que contienen grupo(s) silano, son acrilatos tales como BA, MA, MMA y EA, más adecuadamente MA y MMA.

5 En una realización, la cantidad total de grupo(s) silano en la composición de polietileno es del 0,1 % en peso al 15 % en peso, adecuadamente del 0,5 al 5 % en peso y más adecuadamente 0,5-2 % en peso.

En otra realización, el aditivo (b) que comprende al menos un resto amina es un estabilizador. La naturaleza de los estabilizadores para polímeros es que aumentan la duración de la vida de la composición de polímero, es decir, previenen la degradación del polímero. La degradación transcurre por un mecanismo por radicales y, finalmente, destruirá las propiedades del polímero. Las poliolefinas pasan por un proceso de envejecimiento.

10 Son ejemplos de estabilizadores antioxidantes (AO), desactivadores metálicos (MD), absorbedores de UV y estabilizadores de UV. Se añaden AO para dar una estabilidad a largo plazo al producto acabado. Contribuyen también a la estabilidad del proceso. Los MD se usan principalmente para proteger de iones cobre y otros iones metálicos. Las poliolefinas son necesarias para proteger contra la luz UV. Esto puede realizarse mediante pigmentos o mediante estabilizadores de UV tales como HALS (estabilizadores de luz de amina con impedimentos).

15 El mecanismo de reacción de degradación iniciado por UV es muy similar a la degradación oxidativa térmica. Esto puede indicar que los AO fenólicos actúan como estabilizadores de UV, pero no es así. La razón es que los AO fenólicos son bastante inestables hacia la luz UV. Las HALS, por el contrario, son antioxidantes estables a UV.

20 En una realización, el aditivo (b) que comprende al menos un resto amina es un estabilizador, tal como un absorbedor AO, MD, UV o un estabilizador de UV, más adecuadamente un estabilizador y/o absorbedor de UV (en lo sucesivo en el presente documento denominado agente de UV). Si la película para la capa en los laminados se expone a luz UV y es transparente, se requiere un agente de UV. Esto evita el uso de pigmentos y se requiere una alta cantidad de agente de UV. El agente de UV debería seleccionarse para ser eficaz con la composición de polímero específica. Por lo tanto, un objetivo de esta invención es usar una alta cantidad de agente de UV para reticular la película mediante una reacción de condensación. En la aplicación de una capa de película en un laminado, la reactividad es importante. La película la forma un productor de película y se transporta al fabricante de laminados. La película no se reticulará hasta que se lamine la película. Y no se debe reticular mucho tiempo después del laminado. Puesto que se requiere el agente de UV, es una ventaja adicional que este sistema sea durmiente cuando no sea necesario y activo cuando sí sea necesario. Si el laminado se expone a alto calor, el aditivo (b) que comprende al menos un resto de amina se activará y reticulará la película para conseguir mejores propiedades de fluencia.

30 En una realización de acuerdo con todas las realizaciones anteriores, el aditivo (b) que comprende al menos un resto amina adecuadamente tiene un peso molecular (Pm) por encima de 300 y más adecuadamente un Pm por encima de 600. Se sabe comúnmente que el exudado se ve afectado por el tamaño de los estabilizadores, una molécula más grande tiene una menor tasa de migración. En esta realización, la actividad del aditivo (b) con al menos un resto amina será relativamente pequeña, esto se alcanza teniendo como objetivo moléculas grandes.

La composición de polímero puede tener un agente UV y un antioxidante está presente en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso, más adecuadamente del 0,1 al 2 % en peso y lo más adecuadamente del 0,2 al 1 % en peso.

Adecuadamente, el agente de UV es una combinación de al menos dos estabilizadores y/o absorbedores de UV.

En una realización, el aditivo (b) que comprende al menos un resto amina es una amina secundaria.

40 En una realización preferida, el aditivo (b) que comprende al menos un resto amina se añade a la composición de polietileno durante la extrusión de la película.

La lista de AO adecuados son, por ejemplo, aunque no de forma exhaustiva, Irganox 1098 fabricado por BASF, Naugard 445, Naugard SA y Naugard J fabricados por Chemtura, AgeRite MA, Vanox 12 & Vanox ZMTI y AgeRite White fabricados por R. T. Vanderbilt.

45 La lista de MD adecuados son, por ejemplo, aunque no de forma exhaustiva, Irganox MD 1024 de BASF, Naugard XL-1 fabricado por Chemtura, inhibidores Eastman OABH y EMD-9 fabricados por Eastman Chemical, ADK STAB CDA-1 y ADK STAB CDA-6 fabricados por Adeka cooperation.

La lista de absorbedores UV es, por ejemplo, aunque no de forma exhaustiva, Tinuvin 312 fabricado por BASF.

50 La lista de estabilizadores de UV son, por ejemplo, aunque no de forma exhaustiva, Tinuvin 123, CGL 074, Tinuvin 144, Tinuvin NOR 371, Tinuvin 622, Tinuvin 765 y Tinuvin 770, Chimasorb 944, Chimasorb 966, Chimasorb 2020

5 FDL, Univinyl 4050H y Uvinyl 5050 H fabricados por BASF, Cyasorb UV-3346, Cyasorb UV-3529 y Cyasorb UV-3853 fabricados por Cytec, ADK STAB LA-52, ADK STAB LA-57, ADK STAB LA-62, ADK STAB LA-63P, ADK STAB LA-67, ADK STAB LA-68 y ADK STAB LA-81 fabricados por Adeka corporation, Hostavin N 20, Hostavin N 30, Hostavin PR-31 fabricados por Clariant, Lowlite 19 fabricado por Chemtura, Uvasorb HA 88 comercializado por 3V, Uvasil 299 fabricado por Great Lake Chemical, Sanol LS-2626 fabricado por Sankyo.

La lista de los estabilizadores de UV más adecuados son Tinuvin 622, Tinuvin 770 y Chimassorb 944.

10 Una realización de la invención se refiere a un proceso para la fabricación de un laminado en el cual una composición de polímero de acuerdo con cualquier realización previa se extruye como una película que tiene un contenido de gel menor del 10 % en peso después de 7 días en condiciones ambiente, cuando se mide como se describe en los "Métodos de ensayo", en donde la película se lamina sin ninguna descomposición de peróxido. El beneficio es que no hay residuos de peróxido polares o vinil silanos no reaccionados presentes en el laminado. Un objeto de la invención es reducir los aditivos líquidos, tal como silanos y peróxidos, tanto como sea posible en la composición de polímero. Esto reducirá los problemas por ejemplo con el exudado, lo que significa que la película preparada a partir de la composición será menos pegajosa, menos olorosa (mejorando las condiciones de trabajo significativamente) y mejorará la vida útil de la película tal cual. No hay residuos enriquecidos en los límites entre las capas en el laminado. Esto reducirá el riesgo de burbujas y deslaminado. Adecuadamente, el laminado tiene un contenido de gel de al menos el 15 % en peso después de 14 días a 100 °C. Adecuadamente, si el aditivo (b) comprende al menos un resto amina se añade a la composición de polietileno durante la extrusión de la película.

En una realización, la película se lamina a una temperatura de 100 °C a 180 °C, adecuadamente 120 °C a 160 °C.

20 Una realización de la invención es un laminado con una capa de vidrio delantera con al menos una capa que está formada de una composición de polietileno que comprende

(a) un polietileno que lleva un grupo(s) silano hidrolizable(s) y

25 (b) al menos un aditivo, en donde el aditivo es un compuesto orgánico que comprende al menos un resto amina y en donde la composición de polímero tiene una fluencia de menos de <10 mm a 100 °C, 24 h, con una precondition de la muestra de fluencia de 7 días a 70 °C, 95 % RH, cuando se mide como se describe en los "Métodos de ensayo".

Adecuadamente, la composición del polímero tiene una fluencia de menos de <10 mm a 100 °C, 24 h con una precondition de la muestra de fluencia de 7 días a 70 °C, 95 % RH.

30 En una realización más adecuada, el laminado que tiene la capa preparada de la composición de polietileno está exenta de peróxidos y estaño. Exenta de peróxido significa que no se ha añadido peróxido a la composición de polímero en ninguna etapa. Exenta de estaño significa que no se ha añadido estaño al proceso en ninguna etapa independientemente del estado de oxidación del estaño.

Métodos de ensayo

a) Índice de fusión

35 El índice de fusión MFR2 se midió de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C y una carga de 2,16 kg para homo y copolímeros de etileno.

b) Densidad: la densidad se midió de acuerdo con ISO 1183D e ISO1872-2 para la preparación de la muestra.

40 d) El contenido (% en peso y % en moles) del comonomero polar presente en el polímero y el contenido (% en peso y % en moles) de las unidades que contienen grupo(s) silano (preferentemente comonomero) presentes en la composición del polímero (preferentemente en el polímero):

Se usó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de monómero del polímero en la composición del polímero.

45 Los espectros de RMN de 1H cuantitativos se registraron en estado de solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 RMN que funcionaba a 400,15 MHz. Todos los espectros se registraron usando una sonda delantera de 5 mm inversa de banda ancha convencional a 100 °C, usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-d2 (TCE-d2) usando ditercbutilhidroxitolueno (BHT) (CAS 128-37-0) como estabilizador. Se empleó excitación de monopolso convencional utilizando un pulso de 30 grados, un retraso de relajación de 3 s y sin rotación de la muestra. Se

ES 2 684 985 T3

5 adquirió un total de 16 transiciones por espectro usando 2 exploraciones simuladas. Se recogió un total de 32k puntos de datos para FID con un tiempo de permanencia de 60 μ s, que corresponde a una ventana espectral de aproximadamente 20 ppm. El FID se llevó a cero rellenado a 64k puntos de datos y una función de ventana exponencial aplicada con 0,3 Hz de anchura de línea. Este ajuste se eligió fundamentalmente por la capacidad de resolver las señales cuantitativas resultantes de la copolimerización de metilacrilato y viniltrimetilsiloxano cuando están presentes en el mismo polímero.

Los espectros de RMN de ^1H cuantitativos se procesaron, se integraron y las propiedades cuantitativas se determinaron usando programas de automatización de análisis espectral habituales. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron internamente a la señal de disolvente protonado residual a 5,95 ppm.

10 Cuando estaban presentes, se observaron las señales características resultantes de la incorporación de vinilacrilato (VA), metilacrilato (MA), butilacrilato (BA) y viniltrimetilsiloxano (VTMS), en diversas secuencias de comonómeros (Randell89). Todos los contenidos de comonómeros se calcularon con respecto a los otros monómeros presentes en el polímero.

15 La incorporación de vinilacrilato (VA) se cuantificó usando la integral de la señal a 4,84 ppm asignada a los sitios *VA , teniendo en cuenta el número de núcleos informantes por comonómero y corrigiendo los solapamientos de los protones OH de BHT cuando está presente:

$$VA = (I^*VA - (I_{ArBHT})/2)/1$$

La incorporación de metilacrilato (MA) se cuantificó usando la integral de la señal a 3,65 ppm asignada a los sitios $1MA$, teniendo en cuenta el número de núcleos informantes por comonómero:

20
$$MA = I_{1MA} / 3$$

La incorporación de butilacrilato (BA) se cuantificó usando la integral de la señal a 4,08 ppm asignada a los sitios $4BA$, teniendo en cuenta el número de núcleos informantes por comonómero:

$$BA = I_{4BA} / 2$$

25 La incorporación de viniltrimetilsiloxano se cuantificó usando la integral de la señal a 3,56 ppm asignada a los sitios $1VTMS$, teniendo en cuenta el número de núcleos informantes por comonómero:

$$VTMS = I_{1VTMS} / 9$$

Las señales características resultantes del uso adicional de BHT como estabilizador se observaron. El contenido de BHT se cuantificó usando la integral de la señal a 6,93 ppm asignada a los sitios de $ArBHT$, teniendo en cuenta el número de núcleos informantes por molécula:

30
$$BHT = I_{ArBHT} / 2$$

35 El contenido de comonómero de etileno se cuantificó usando la integral de la señal alifática masiva (masiva) entre 0,00-3,00 ppm. Esta integral puede incluir los sitios $1VA$ (3) y αVA (2) a partir de incorporación de vinilacetato aislado, los sitios *MA y αMA de la incorporación de metilacrilato aislado, los sitios $1BA$ (3), $2BA$ (2), $3BA$ (2), *BA (1) y αBA (2) a partir de la incorporación de butilacrilato aislado, los sitios *VTMS y $\alpha VTMS$ a partir de la incorporación de vinilsilano aislado y los sitios alifáticos a partir de BHT, así como los sitios a partir de secuencias de polietileno. El contenido de comonómero de etileno total se calculó basándose en la integral masiva y compensando las secuencias de comonómero observadas y BHT:

$$E = (1/4) * [I_{masiva} - 5^*VA - 3^*MA - 10^*BA - 3^*VTMS - 21^*BHT]$$

40 Debe observarse que la mitad de las señales α en la señal masiva representan etileno y no comonómero, y que se introduce un error insignificante debido a la incapacidad de compensar los dos extremos de cadena saturados (S) sin sitios de ramificación asociados.

Las fracciones molares totales de un monómero dado (M) en el polímero se calcularon como:

$$f_M = M / (E + VA + MA + BA + VTMS)$$

La incorporación de comonomero total de un monómero dado (M) en porcentaje en moles se calculó a partir de las fracciones molares de la manera convencional:

$$M [\% \text{ en moles}] = 100 * fM$$

5 La incorporación de comonomero total de un monómero dado (M) en porcentaje en peso se calculó a partir de las fracciones molares y el peso molecular del monómero (Pm) de la manera convencional:

$$M [\% \text{ en peso}] = 100 * (fM * MV) / (fVA * 86,09) + (fMA * 86,09) + (fBA * 128,17) + (fVTMS * 148,23) + ((1.fVA - fMA - fBA - fVTMS) * 28,05))$$

randall89J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

10 Es evidente para un experto que el principio anterior puede adaptarse similarmente para cuantificar el contenido de cualquier comonomero polar adicional que sea distinto de MA BA y VA, si está dentro de la definición de comonomero polar dada en la presente solicitud y para cuantificar el contenido de cualquier grupo silano adicional que contenga unidades que son distintas de VTMS, si está dentro de la definición de las unidades que contienen grupo silano como se da en la presente solicitud, usando la integral de la señal característica respectiva.

15 e) Contenido de gel (% en peso): se mide de acuerdo con ASTM D2765-90 usando una muestra que consiste en dicha composición de polímero de poliolefina reticulado con silano de la invención (Método A, extracción con decalina). Las condiciones ambiente son 23 °C, 50 % humedad ambiente (RH). La RH de 50 °C a 100 °C era de aproximadamente 10 %, si no se especifica otra cosa.

f) Fluencia

20 Se prepararon películas de 0,45 mm de espesor a partir de la muestra. Se cortaron dos muestras de 30 mm * 120 mm de la película. Dos rodajas de vidrio de superficie plana de 30 mm x 150 mm x 3,85 mm de grosor se lavaron con isopropanol y se secaron y prepararon. Se prepararon también dos máscaras de teflón (0,1 mm de espesor) con un orificio de 100 mm * 15 mm.

25 Se preparó una muestra de ensayo para fluencia que tenía la estructura vidrio, máscara, película, película, máscara y vidrio. Las rodajas de vidrio se situaron de forma que tenían una desviación de 20 mm. La muestra de ensayo se laminó al vacío a 150 °C, con un tiempo de evacuación de 300 segundos, un tiempo de presión de 660 segundos y una presión en la membrana de 800 mbar. Las máscaras de teflón evitaban que las películas de polímero fluyeran hacia fuera, dando una anchura y longitud bien especificadas a la película laminada.

30 Después del laminado, se retiraron las máscaras de teflón y el exceso de película que no estaba en contacto con el vidrio. La muestra de ensayo se marcó con una distancia de 75 mm, correspondiente a una fluencia de cero. La muestra de ensayo se insertó verticalmente en un horno, con temperatura especificada, solo soportando uno de las rodajas de vidrio. La fluencia se midió como la distancia relativa a fluencia de cero en tiempos especificados, obteniendo de esta manera la distancia que se ha movido la muestra de ensayo durante el ensayo.

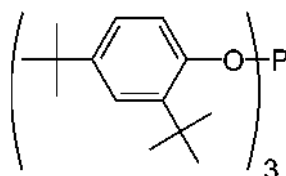
La fluencia puede verse como la resistencia a la disposición a altas temperaturas del laminado.

Ejemplos

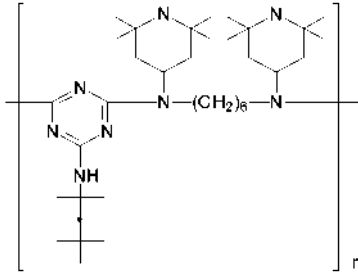
35 Materiales

40 EVS (2,1 %) MA (26 %), terpolímero producido en un reactor tubular a alta presión de una manera convencional usando un iniciador de peróxido convencional, con una temperatura máxima de 285 °C, donde los monómeros de etileno se hicieron reaccionar con cantidades de comonomeros de vinil trimetoxisilano (VTMS) y metilacrilato (MA) tales que se obtuvo un rendimiento del 2,1 % de contenido de vinil trimetoxi silano y 26 % en peso de contenido de MA en el terpolímero. Se usó CTA para regular el MFR como sabe un experto. El índice de fusión (MFR2 a 190 °C) de acuerdo con ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg) es de 20 g/10 min y el punto de fusión es de 85 °C.

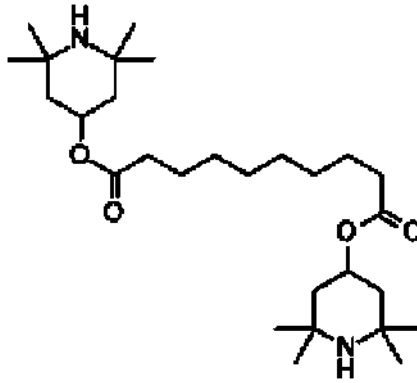
Irgafos 168, n.º CAS 31570-04-4,



Chimassorb 944, n.º CAS 71878-19-8

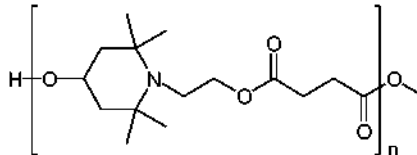


Tinuvin 770, n.º CAS 52829-07-9



5

Tinuvin 622, n.º Cas 65447-77-0



Composición de las combinaciones

- 10 Los diferentes compuestos se combinaron en una extrusora a escala piloto (Prism TSE 24TC). La mezcla obtenida se mezcló en estado fundido en las condiciones dadas en la tabla a continuación y se extruyó como un cordón y se granuló.

Tabla 1. Ajuste de la extrusora para los materiales producidos.

Valores establecidos de temperatura (°C)						Extrusora		
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	rpm	salida	presión
120 °C	140 °C	140 °C	140 °C	135 °C	130 °C	222	7,7 kg/h	55 bar

- 15 **Preparación de una muestra de película:**

Se extruyeron películas (cintas) con una dimensión de 50 mm de anchura y 0,45 mm de espesor en una extrusora Collin teach-line E 20T. Las cintas se produjeron con las siguientes temperaturas establecidas: 150/150/150 °C y 50 rpm.

Resultados

Tabla 2. Resultados del ensayo de fluencia. El ensayo se realizó directamente a 100 °C. Las cantidades de aditivos se dan en porcentajes en peso. AO es 0,1 % en peso de Irgafos 168 y 0,5 % en peso de Irganox 1076.

Todos son % en peso	Comp 1	Comp 2	Comp 3	Inv 1	Inv 2	Inv 3	Inv 4	Inv 5	Inv 6
EVS (2,1 %) MA (26 %)	100	99,4	99,4	98,9	98,9	99,2	98,9	99,2	98,9
AO		0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Chimassorb 944				0,5	0,25	0,1	0,25	0,2	
Tinuvin 622					0,25	0,1			
Tinuvin 770							0,25		0,5
Fluencia 100 °C, 24 h	Falla	67 mm		12 mm	21 mm	38 mm	12 mm		

5

La Tabla 2 muestra los resultados del ensayo de fluencia de EVS (2,1 %) MA (26 %). Las diferentes muestras tienen diferentes estabilizadores de UV y concentraciones. Los resultados después de 24 h a 100 °C muestran que el rendimiento de fluencia por encima del punto de fusión del terpolímero mejora por adición de un resto amina como un catalizador básico para la reticulación de silano, incluso aunque los especímenes de fluencia no se hayan sometido a ningún acondicionamiento, lo que significa que el contenido de gel es <1 % en peso.

10

Los especímenes de fluencia con películas del Ejemplo Inventivo 1 se prepararon y sometieron a acondicionamiento a 70 °C, 95 % RH. Los resultados de las mediciones de fluencia en la Tabla 3 muestran el efecto de la reticulación catalizada con un resto amina sobre la resistencia a la fluencia sobre la temperatura de fusión del polímero.

15

Tabla 3. La influencia del acondicionamiento a 70 °C, 95 % RH sobre la resistencia a la fluencia para el Ejemplo Inventivo 1.

Días a 70 C, 95 % RH	Fluencia a 100 °C, 24 h
0	12 mm
4	0 mm
7	0 mm
14	0 mm

Tabla 4. Resultados de las mediciones del contenido de gel como una función de la temperatura.

20

Ejemplo Comparativo 3	% Gel 0 días	% Gel 2 días	% Gel 7 días	% Gel 14 días
Ambiente	<1	<1	<1	<1
50 °C	<1	<1	<1	<1
100 °C	<1	<1	<1	4
Ejemplo Inventivo 5	% Gel 0 días	% Gel 2 días	% Gel 7 días	% Gel 14 días
Ambiente	<1	<1	<1	<1
50 °C	<1	<1	<1	<1

ES 2 684 985 T3

100 °C	<1	<1	19	39
Ejemplo Inventivo 1	% Gel 0 días	% Gel 2 días	% Gel 7 días	% Gel 14 días
Ambiente	<1	<1	<1	<1
50 °C	<1	<1	<1	<1
100 °C	<1	9	43	51
Ejemplo Inventivo 6	% Gel 0 días	% Gel 2 días	% Gel 7 días	% Gel 14 días
Ambiente	<1	<1	<1	<1
50 °C	<1	<1	<1	<1
100 °C	<1	<1	<1	36

5 A partir de los resultados de las mediciones del contenido de gel en la Tabla 4, se ve que la adición de un resto amina catalizará la reticulación. Especialmente, el contenido de gel después de 14 días a 100 °C mejora significativamente. Esto mejorará la resistencia a la fluencia por encima de la temperatura de fusión del polímero. A 50 °C hay una baja actividad de reticulación incluso después de 14 días. Se necesita un bajo contenido de gel para mantener una buena adhesión a diversos sustratos.

Conclusión

10 Añadiendo un resto amina a un polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables, la reticulación tiene lugar a temperaturas elevadas. Esto mejorará la resistencia a la fluencia del polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables por encima del punto de fusión.

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende una composición de polímero
 - un polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables y
 - 5 - al menos un aditivo (b), en donde el aditivo es un compuesto orgánico que comprende al menos un resto amina en donde la película tiene un contenido de gel menor del 10 % en peso después de 7 días en condiciones ambiente y un contenido de gel de al menos el 15 % en peso después de 14 días a 100 °C, cuando se mide como se describe en "Contenido de gel (% en peso)".
- 10 2. Una película de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables está en una cantidad de al menos el 80 % en peso de la composición de polímero, más adecuadamente más del 90 % en peso de la composición de polímero.
- 15 3. Una película de acuerdo con cualquier reivindicación en donde el polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables tiene una densidad de al menos 900 kg/m³ y un MFR₂ de 0,1 a 50 g/10 min medido con ISO 1330 a 190 °C y una carga de 2,16 kg, con lo que la densidad se determina de acuerdo con ISO 1183D e ISO1872-2 para la preparación de las muestras.
4. Una película de acuerdo con cualquier reivindicación en donde el polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables es un polietileno de baja densidad.
- 20 5. Una película de acuerdo con cualquier reivindicación en donde el polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables está comprendido además por comonomeros polares (c), excluyendo comonomeros con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables.
- 25 6. Una película de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables comprende además una cantidad total de comonomeros (c) polares, excluyendo comonomeros con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables, del 10 % en peso al 30 % en peso, adecuadamente del 15 % en peso al 30 % en peso.
- 30 7. Una película de acuerdo con la reivindicación 6, en donde los comonomeros polares (c), excluyendo las unidades que contienen grupo(s) silano, se seleccionan de VA, BA, MA, MMA y EA, adecuadamente MA y MMA.
8. Una película de acuerdo con cualquier reivindicación en donde la cantidad total de monómero de silano en el polímero de etileno (a) con un comonomero con unidades que contienen grupo(s) silano que son hidrolizables, es del 0,1 % en peso al 15 % en peso, adecuadamente del 0,5 al 5 % en peso.
- 35 9. Una película de acuerdo con cualquier reivindicación en donde el aditivo (b) que comprende al menos un resto amina es un estabilizador, adecuadamente al menos un agente de UV, más adecuadamente al menos un estabilizador de UV.
10. Una película de acuerdo con cualquier reivindicación en donde la composición de polímero que comprende un estabilizador de UV y un antioxidante está presente en una cantidad del 0,1 % en peso al 5 % en peso.
- 35 11. Una película de acuerdo con cualquier reivindicación en donde el aditivo (b) que comprende al menos un resto amina que comprende al menos un resto amina es una amina secundaria.
12. Proceso para la preparación de un laminado, que comprende
 - una composición de polímero como en cualquier reivindicación anterior
 - 40 - extruir una película que tiene un contenido de gel menor del 10 % en peso después de 7 días en condiciones ambiente, cuando se mide como se describe en los "Métodos de ensayo"
 - laminar la película sin ninguna descomposición de peróxido.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12 en donde el aditivo (b) comprende, al menos, un resto amina que se añade a la composición de polietileno durante la extrusión de la película.
- 45 14. Un laminado con una capa de vidrio delantera con al menos una capa que está fabricada de una composición de polietileno que comprende

- (a) un polietileno que lleva grupo(s) silano hidrolizable(s) y
- (b) al menos un aditivo, en donde el aditivo es un compuesto orgánico que comprende al menos un resto amina y en donde la composición de polímero tiene una fluencia de menos de <10 mm a 100 °C, 24 h, con una precondición de la muestra de fluencia de 7 días a 70 °C, 95 % RH, cuando se mide como se describe en los "Métodos de ensayo".

5

15. Un laminado de acuerdo con la reivindicación 14 en donde la capa fabricada de la composición de polietileno de acuerdo con cualquier reivindicación está exenta de peróxidos y estaño.