

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 911**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2016 PCT/EP2016/080715**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17102676**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2016 E 16809075 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2020 EP 3390526**

54 Título: **Composición de polímero retardante de llama sin halógenos, que comprende un nuevo copolímero de etileno polar**

30 Prioridad:

18.12.2015 EP 15201077

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

21.06.2021

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**SULTAN, BERNT-AKE;
KARLSSON, LINUS y
PRIETO, OSCAR**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 834 911 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polímero retardante de llama sin halógenos, que comprende un nuevo copolímero de etileno polar

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de polímero retardante de llama sin halógenos, que comprende un copolímero de etileno polar, que comprende un acrilato con un grupo lateral voluminoso, una carga retardante de llama inorgánica y un fluido o goma de silicona. La presente invención también se refiere a un cable, que comprende el polímero retardante de llama sin halógenos, una estructura en capas, un cable y a un proceso para producir el copolímero de etileno polar.

Antecedentes de la invención

15 Un cable de alimentación eléctrica típico generalmente comprende uno o más conductores en un núcleo de cable, que está rodeado por una o más capas de aislamiento o cubiertas de material polimérico. El núcleo normalmente es de cobre o aluminio rodeado por varias capas poliméricas diferentes, cada una de las cuales cumple una función específica, por ejemplo, una capa protectora semiconductor, una capa aislante, una capa protectora de cinta metálica y una camisa polimérica. Cada capa puede proporcionar más de una función. Por ejemplo, los cables de 20 bajo voltaje a menudo están rodeados por una sola capa polimérica que sirve como capa aislante y revestimiento exterior, mientras que los cables de voltaje medio a extra alto suelen estar rodeados por al menos capas de revestimiento y aislante separadas. El núcleo de un cable de alimentación puede estar rodeado, por ejemplo, por una primera capa de blindaje semiconductor polimérico, una capa aislante polimérica, una segunda capa de blindaje semiconductor polimérico, un blindaje de cinta metálica y una camisa polimérica.

25 Se ha utilizado una amplia variedad de materiales poliméricos como materiales de aislamiento eléctrico, revestimiento y blindaje para cables.

Dichos materiales poliméricos, además de tener propiedades dieléctricas adecuadas, también deben ser duraderos y deben conservar sustancialmente sus propiedades iniciales para un rendimiento eficaz y seguro durante muchos años de servicio. Dichos materiales también deben cumplir los estrictos requisitos de seguridad establecidos en las 30 normas internacionales. En particular, un solo cable, o un haz de cables, no debe quemarse por sí mismo ni transmitir fuego; los gases de combustión de un cable deben ser lo más inofensivos posible para las personas, el humo y los gases de combustión formados no deben obstruir las vías de escape ni ser corrosivos.

Los retardantes de llama son productos químicos utilizados en polímeros que inhiben o resisten la propagación del fuego. Para mejorar la resistencia a la llama de las composiciones de polímeros que se utilizarán en cables, primero 35 al polímero se añadieron compuestos que contenían haluros. Sin embargo, estos compuestos tienen la desventaja de que al quemarse se liberan gases peligrosos y corrosivos como los haluros de hidrógeno.

Entonces, un enfoque para lograr altas propiedades retardantes de llama en composiciones poliméricas sin halógenos ha sido añadir grandes cantidades, normalmente por encima del 60 % en peso de cargas retardantes de 40 llama inorgánicas tales como compuestos hidratados e hidroxí. Dichas cargas, que incluyen $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se descomponen endotérmicamente a temperaturas entre 200 y 300 °C, liberando gases inertes. El inconveniente de utilizar grandes cantidades de cargas es el deterioro de la procesabilidad y las propiedades mecánicas de la composición polimérica.

La patente EP393959 desvela una composición de polímero retardante de llama sin halógenos que está 45 sustancialmente sin compuestos de halógeno y de sales organometálicas que comprende un copolímero de etileno con uno o más comonómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acetato de vinilo, un fluido o goma de silicona y una carga retardante de llama inorgánica.

50 La patente EP1695997 se refiere a un polietileno con ácidos acrílicos utilizado en una composición retardante de llama. El polietileno comprime una composición de polímero retardante de llama que comprende un copolímero de polietileno con ácido acrílico.

La patente US4081587 de GULF se refiere a un proceso para preparar un copolímero de etileno y ácido 55 (met)acrílico. Normalmente, se disuelve un copolímero de etileno y metil acrilato en un diarilalcano. Se añade un catalizador de transesterificación e isopropanol o butanol terciario a la solución de polímero que a continuación se calienta a reflujo para convertir el resto de metil acrilato polimerizado en el resto de acrilato de isopropilo o butilo terciario. Una vez completada la reacción de transesterificación, se elimina por destilación cualquier exceso de isopropanol o butanol terciario. La solución polimérica se calienta a continuación a una temperatura del orden de 60 320 °C para romper térmicamente el acrilato de isopropilo o butilo terciario y formar el correspondiente copolímero de etileno-ácido acrílico que finalmente se recupera por filtración.

Ahora se ha comprobado que al proporcionar en una composición de polímero retardante de llama sin halógenos un 65 copolímero de etileno polar que comprende un acrilato con un grupo terminal voluminoso, una carga retardante de llama inorgánica y un fluido o goma de silicona, se pueden mejorar las propiedades retardantes de llama así como las propiedades mecánicas de sus productos moldeados o extruidos.

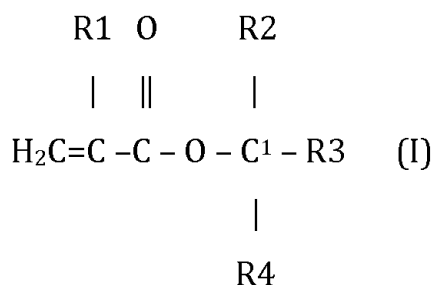
En particular, se realizan pruebas para cumplir con las pruebas de fuego a mayor escala en cables que caracterizan el comportamiento de los cables agrupados. Dichas pruebas incluyen, por ejemplo, la norma EN50399, que es un método de prueba común para cables en condiciones de incendio. La medición de la liberación de calor y la producción de humo se realiza en los cables durante la prueba de propagación de llama. La norma EN50399 describe el procedimiento de prueba para la clasificación europea de cables internos, como cables de construcción. La clasificación incluye seis clases diferentes (F, E, D, C, B2, B1 y A). Describe las demandas de la mayoría de cables retardantes de llama. En la clase A, el potencial calorífico en bruto debe ser inferior a 2 MJ/kg, lo que excluye la mayoría de los materiales poliméricos. En la clase B1-D, los cables se someterán a una prueba de un haz de cables y se clasifican según la propagación de la llama, la liberación total de calor, la liberación máxima de calor y la tasa de crecimiento del fuego. Las clasificaciones adicionales incluyen la producción de humo, gotitas/partículas en llamas y la acidez de los gases en combustión. Para la clase E, solo es necesario realizar una prueba de combustión de un solo cable (norma EN60332-1) y para la clase F no es necesario determinar el rendimiento.

Es un objetivo de la invención hacer una composición de polímero retardante de llama sin halógenos con buena resistencia al fuego. La composición de polímero además debe tener una alta resistencia a la tracción, mientras que conserva un buen alargamiento a la rotura. Otro objetivo es aumentar la cantidad de carga retardante de llama inorgánica conservando las propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura.

Breve resumen de la invención

La presente invención es una composición de polímero retardante de llama sin halógenos que comprende:

a) un copolímero de etileno polar que comprende un comonomero polar de fórmula



en la que R1 es -H o un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono

R2, R3 y R4 comprenden cada uno un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y la cantidad de comonomero polar de fórmula (I) es del 3 al 40 % en peso en el copolímero de etileno polar; y que además comprende grupos de ácido (met)acrílico en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso

b) una carga retardante de llama inorgánica en una cantidad del 10 al 70 % en peso

c) una goma de silicona en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso.

Se define que los polímeros tienen más de al menos 1000 unidades de repetición. La definición de copolímero de etileno es un polímero con más del 50 % en peso de monómero de etileno. La expresión "copolímero de etileno polar" significa "el copolímero de etileno polar que comprende un comonomero polar de fórmula (I)" a lo largo del texto.

La invención también se refiere a una estructura en capas de la composición de polímero retardante de llama sin halógenos y a un cable que comprende la estructura en capas. El cable comprende un conductor metálico y una capa de polímero que comprende la composición de polímero retardante de llama sin halógenos.

La invención se refiere además a un proceso para producir un copolímero de etileno polar que comprende un comonomero polar de fórmula (I) en la que R1 es -H o un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono, R2, R3 y R4 comprenden cada uno un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y la cantidad de comonomero polar de fórmula (I) es del 3 al 40 % en peso en el copolímero de etileno polar; y que además comprende grupos de ácido (met)acrílico en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso, en el que el copolímero de etileno polar tiene un MFR₂ de 0,1 a 4 g/10 min y en el que el copolímero de etileno polar se trata térmicamente después del reactor a una temperatura de 200 a 300 °C durante 5 a 30 min. La invención se refiere además al uso del copolímero de etileno polar para combinar la composición de polímero retardante de llama sin halógenos a un máximo de 220 °C.

Es una parte esencial de la invención que el carbono (C¹ en la fórmula (I)) al que están unidos R2, R3 y R4 sea un átomo de carbono cuaternario, es decir, no hidrógeno. Los grupos R2, R3 y R4 favorecerán la reacción de liberación de un alqueno a través de la reacción de pirólisis del éster. El comonomero polar comprenderá entonces un grupo -COOH, denominado ácido (met)acrílico. El término "(met)acrílico" pretende abarcar tanto acrílico como metacrílico. El grupo -COOH puede formar enlaces iónicos que mejoran las propiedades mecánicas y retardantes de llama.

La composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con la invención es una solución

ecológica y de bajo costo que, en comparación con las tecnologías comunes sin halógenos para la aplicación de cables a base de hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, ya funciona bien a niveles moderados de carga, por ejemplo, 30 % en peso, mientras que compuestos retardantes de llama basados en hidratos normalmente necesitan al menos un 60 % en peso de cantidad de carga para resistir una prueba de quemado de haces. Los compuestos de acuerdo con la presente invención y los compuestos a base de hidratos proporcionan una baja cantidad de humo no negro con baja acidez y toxicidad. Además, los compuestos de acuerdo con la presente invención son fáciles de extruir, tienen una baja absorción de agua en comparación con otras cargas inorgánicas retardantes de llama y por lo tanto tienen mejores propiedades eléctricas. Además, el bajo contenido de carga da como resultado propiedades físicas y de baja temperatura muy mejoradas, así como una mayor flexibilidad combinada con una excelente resistencia a la abrasión. La flexibilidad mejorada facilita la instalación de los cables. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos tiene un bajo goteo durante el fuego y pasa la prueba de la norma europea EN 50399 sobre rendimiento de fuego de cables eléctricos (FIEPEC) hasta la clase B2.

Descripción detallada de la invención

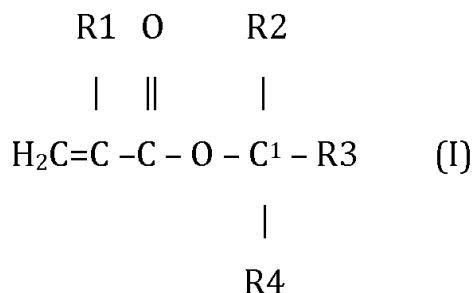
El copolímero de etileno polar de la invención se produce polimerizando etileno con un comonomero de acuerdo con unidades de fórmula (I) como se ha definido anteriormente en un proceso de polimerización por radicales a alta presión (AP) usando polimerización por radicales libres en presencia de uno o más iniciadores y opcionalmente el uso de un agente de transferencia de cadena (ATC) para controlar el MFR del polímero. El reactor de AP puede ser, por ejemplo, un reactor de autoclave o tubo de alta presión bien conocido o una de sus mezclas, adecuadamente un reactor de tubo de alta presión. La polimerización por radicales libres únicamente tiene lugar en el reactor. La polimerización a alta presión (AP) y el ajuste de las condiciones del proceso para adecuar las otras propiedades del copolímero de etileno polar dependiendo de la aplicación final deseada son bien conocidos y están descritos en la bibliografía, y pueden ser utilizados fácilmente por un experto. Las temperaturas de polimerización adecuadas oscilan hasta 400 °C, adecuadamente de 80 a 350 °C y la presión desde 70 MPa, adecuadamente de 100 a 400 MPa, más adecuadamente de 100 a 350 MPa. La polimerización a alta presión generalmente se realiza a presiones de 100 a 400 MPa y a temperaturas de 80 a 350 °C. Estos procesos son bien conocidos y están bien documentados en la bibliografía.

La incorporación del comonomero según las unidades de fórmula (I), así como otros comonomeros opcionales, y el control de la alimentación del comonomero para obtener el contenido final deseado de dicho copolímero polar de etileno que contiene el comonomero según las unidades de fórmula (I) puede llevarse a cabo de una manera bien conocida y está dentro de las competencias de un experto.

La producción de polietileno a altas presiones es una reacción altamente exotérmica y requiere la eliminación de grandes cantidades de calor. Por esta razón, la reacción normalmente se lleva a cabo en un reactor de tubo de alta presión, y la conversión de monómero en polímero en un solo paso a través del reactor normalmente es de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 25 % del monómero cargado. El etileno sin reaccionar, el comonomero polar y el polímero formado se liberan del reactor de tubo de alta presión a través de una válvula adecuada, que se abre periódicamente, y se recoge en un receptor de producto donde el polímero y el monómero se separan entre sí. La presión en el receptor de producto, generalmente aproximadamente 100 MPa, es mucho más baja que la del reactor, y la caída repentina de presión facilita la eliminación del etileno sin reaccionar del polímero. El comonomero polar de fórmula (I) tiene una conversión cercana al 100 %, debido al hecho de que todos los acrilatos tienen una mayor reactividad en comparación con el etileno. Esto también es ventajoso para la invención ya que el comonomero polar de fórmula (I) solo pasará por el reactor una vez. Dado que esto reduce la formación de ácido vinil acrílico a partir del comonomero polar de fórmula (I).

Se pueden encontrar más detalles de la producción de copolímero de etileno polar mediante polimerización de radicales a alta presión, entre otros, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6 (1986), págs. 383-410 y Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann and F.-O. Mähling págs. 7181-7184.

El copolímero de etileno polar comprende un comonomero polar de fórmula



en la que R1 es -H o un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono,

R2, R3 y R4 comprenden cada uno un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, el grupo R1 es -H o un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono, adecuadamente R1 es -CH₃, que hace al copolímero de etileno polar más estable a la temperatura. Esta característica de la invención mejorará las características de extrusión del compuesto y lo hará más estable a la temperatura, lo que significa un ciclo de

producción más largo y menos limpieza de la extrusora, ya que se forman menos depósitos en la extrusora. R2, R3 y R4 comprenden cada uno un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, adecuadamente los grupos R2, R3 y R4 son idénticos y ninguno de los grupos R2-R4 comprende heteroátomos, es decir, R2-R4 solo comprende átomos de carbono e hidrógeno. Más adecuadamente, los tres grupos R2-R4 son -CH₃, que es el compuesto más estable a la temperatura, en el que el copolímero de etileno polar comprende un comonómero polar de terc-butil acrilato.

El copolímero de etileno polar tiene adecuadamente un MFR₂ de 0,3 a 10 g/10 min, más adecuadamente de 1 a 7 g/10 min. El copolímero de etileno polar tiene un MFR₂ de 0,1 a 10 g/10 min, adecuadamente 0,3 a 4 g/10 min.

El copolímero de etileno polar comprende un grupo funcional adicional de ácido (met)acrílico, -COOH. El copolímero de etileno polar comprenderá entonces dos grupos laterales activos. El grupo -COOH adecuadamente es un ácido acrílico, más adecuadamente un ácido metacrílico. El grupo -COOH puede formar enlaces iónicos con una carga retardante de llama inorgánica. El grupo funcional de -COOH se crea adecuadamente en un proceso post-reactor, que puede ser cualquier proceso post-reactor que tenga lugar después del reactor de alta presión. Se recomienda realizar la post-reacción por tratamiento térmico, convenientemente en el receptor de producto, que ya existe en las típicas unidades de polimerización de alta presión para polietileno de baja densidad y sus copolímeros. La post-reacción se controla ajustando cuidadosamente la temperatura y el tiempo de residencia en el receptor de producto para recibir la proporción objetivo de grupos (met)acrilato terciario y de ácido carboxílico. De manera adecuada, el tratamiento térmico después del reactor se realiza a una temperatura de 200 a 300 °C, adecuadamente de 220 °C a 280 °C. El tiempo de residencia es de 5 a 30 minutos, adecuadamente de 10 a 30 minutos, más adecuadamente de 15 a 25 minutos. La temperatura y el tiempo de residencia se seleccionarán para convertir una cantidad suficiente del comonómero polar de fórmula (I) en un ácido acrílico. Una temperatura alta da una reacción más rápida. El tamaño, la ubicación y la temperatura del receptor del producto se pueden utilizar fácilmente para realizar el tratamiento térmico deseado del copolímero de etileno polar. En una realización adecuada, al menos el 5 % en peso del copolímero polar de fórmula (I) se convierte en un grupo funcional de -COOH, más adecuadamente al menos el 30 % en peso. En otra realización, del 30 al 100 % en peso del copolímero polar de fórmula (I) se convierte en un grupo funcional de -COOH, adecuadamente del 30 al 90 % en peso.

En una realización, el reactor de alta presión, en el que se fabrica el copolímero de etileno polar, no tiene ninguna alimentación de monómero reciente que comprenda ningún grupo -COOH, es decir, ácido (met)acrílico. Sin ninguna alimentación de monómero significa que ninguna alimentación fresca comprende ningún monómero que comprenda grupos -COOH. Las alimentaciones que provienen de la corriente reciclada no son alimentaciones frescas y pueden comprender una pequeña cantidad de monómero que comprende -COOH; de manera adecuada, la corriente reciclada se purifica en al menos una etapa a partir de cualquier monómero que comprenda grupos -COOH.

Este es un proceso ventajoso para fabricar el copolímero de etileno polar que comprende otros grupos funcionales de -COOH. Ningún monómero en el reactor tiene grupos carboxílicos que sean corrosivos y causen desgaste del reactor. Los grupos carboxílicos están presentes principalmente en forma polimerizada, en la que son mucho menos corrosivos. Debido a la alta reactividad de polimerización en el reactor de alta presión de acrilatos, más o menos no se creará ningún copolímero polar de fórmula (I) por la alta temperatura en el reactor de tubo de alta presión.

El copolímero de etileno polar comprende una cantidad del 0,1 al 30 % en peso de grupos de ácido (met)acrílico, adecuadamente del 1 al 20 % en peso y más adecuadamente del 5 al 10 % en peso.

En una realización de la composición de polímero retardante de llama sin halógenos, el copolímero de etileno polar constituye al menos el 50 % en peso o más adecuadamente más del 70 % en peso de la parte polimérica de la composición de polímero retardante de llama sin halógenos. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos adecuadamente es una composición de polietileno retardante de llama sin halógenos según cualquier realización de esta descripción.

En una realización de la invención, la composición de polímero retardante de llama sin halógenos comprende un copolímero de etileno polar presente en una cantidad del 30 al 85 % en peso, adecuadamente en una cantidad del 35 al 75 % en peso, más adecuadamente entre el 38 y el 65 % en peso e incluso más adecuadamente entre el 40 y el 62 % en peso de la composición de polímero retardante de llama sin halógenos.

En una realización, el copolímero de etileno polar comprende adecuadamente uno o más comonómeros polares adicionales, adecuadamente un comonómero polar.

Otros comonómeros polares típicos son ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, como vinil acetato (VA), y (met)acrilatos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, como (met)metil acrilato (MA y MMA). Los comonómeros polares especialmente adecuados son butil acrilato (BA), etil acrilato (EA) y metil acrilato (MA). El comonómero polar adicional más adecuado es MA. El término "(met)acrílico"

pretende abarcar tanto acrílico como metacrílico.

La cantidad de unidades de comonomero polar adicionales en el copolímero de etileno polar es convenientemente del 5 al 40 % en peso, convenientemente del 10 al 30 % en peso, y aún más adecuadamente entre el 15 y el 30 % en peso. En una realización más preferida, se desea una cantidad baja del contenido adicional de comonomeros polares, en la que la cantidad total de los comonomeros polares adicionales en el copolímero de etileno polar es del 1 al 20 % en peso, adecuadamente del 5 al 15 % en peso. El comonomero polar adicional se selecciona adecuadamente entre VA, BA, MA, MMA y EA o sus mezclas, lo más convenientemente del BA, MA y EA.

La carga retardante de llama inorgánica adecuadamente es una carga de carbonato metálico incluido en las composiciones de acuerdo con la presente invención en una cantidad de entre el 10 y el 70 % en peso, más adecuadamente del 20 al 60 % en peso, incluso más adecuadamente entre el 25 y el 50 % en peso y lo más convenientemente entre el 30 y el 48 % en peso de la composición total. La carga de carbonato metálico adecuadamente es un carbonato de magnesio y/o calcio. Ejemplos de cargas de carbonato metálico adecuadas son carbonato de calcio, carbonato de magnesio y huntita $2[Mg_3Ca(CO_3)_4]$. La carga puede contener pequeñas cantidades de hidróxido, normalmente menos del 5 % en peso de la carga, adecuadamente menos del 3 % en peso. Por ejemplo, puede haber pequeñas cantidades de hidróxido de magnesio u óxido de magnesio. De manera adecuada, la carga es un compuesto sustancialmente no hidratado, pero puede contener pequeñas cantidades de agua, normalmente menos del 3 % en peso de la carga, adecuadamente menos del 1,0 % en peso. La carga puede haber sido tratada en la superficie con un ácido carboxílico o una sal para ayudar al procesamiento y proporcionar una mejor dispersión de la carga en la composición de polímero retardante de llama sin halógenos. También puede haber carga o cargas adicionales.

De manera adecuada, la carga de carbonato metálico usada en la composición retardante de llama según la presente invención comprende al menos el 50 % en peso de carbonato de calcio. Más adecuadamente, la carga de carbonato metálico es carbonato de magnesio o carbonato de calcio.

La carga de carbonato metálico generalmente tendrá un tamaño de partícula promedio de menos de 50 micrómetros, preferiblemente menos de 5 micrómetros y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 a 2,5 micrómetros.

La composición de polímero retardante de llama sin halógenos además comprende un fluido o goma de silicona. Los fluidos y gomas de silicona adecuados incluyen, por ejemplo, polímeros de organopolisiloxano que comprenden unidades siloxi químicamente combinadas seleccionadas del grupo que consiste en unidades $R_3SiO_{0,5}$, R_2SiO , $R^1SiO_{1,5}$, $R^1R^2SiO_{0,5}$, RR^1SiO , R^1_2SiO , $RSiO_{1,5}$ y SiO_2 y sus mezclas en las que cada R representa independientemente un radical hidrocarburo monovalente saturado o insaturado, y cada R^1 representa un radical tal como R o un radical seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, radicales hidroxilo, alcoxi, arilo, vinilo o alilo.

El organopolisiloxano tiene adecuadamente una viscosidad de aproximadamente 600 a 300 x 10^6 centipoises a 25 °C. Un ejemplo de un organopolisiloxano que se ha comprobado que es adecuado es un polidimetilsiloxano que tiene una viscosidad de aproximadamente 20 x 10^6 centipoises a 25 °C. El fluido o goma de silicona puede contener cargas de sílice de pirólisis del tipo comúnmente utilizado para endurecer los cauchos de silicona, por ejemplo, hasta un 50 % en peso.

La cantidad de fluido o goma de silicona incluido en la composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con la presente invención es del 0,1 al 20 % en peso, adecuadamente del 0,1 al 10 % en peso, incluso más adecuadamente entre el 0,2 o el 0,5 al 5 % en peso de la composición de polímero retardante de llama sin halógenos.

En una realización, la composición de polímero retardante de llama sin halógenos comprende un polímero de etileno adicional que está libre de comonomeros polares de fórmula (I). Esto comprende adecuadamente etileno y otros comonomeros polares tales como ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como vinil acetato (EVA), y (met)acrilatos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metil (met)acrilato (EMA y EMMA). Los comonomeros polares especialmente adecuados son butil acrilato (EBA), etil acrilato (EEA) y metil acrilato (EMA). El comonomero polar adicional más adecuado es EMA. El término "(met)acrílico" pretende abarcar tanto acrílico como metacrílico.

La cantidad de unidades de comonomeros polares adicionales en el polímero de etileno que está libre de comonomeros polares de fórmula (I) adecuadamente es del 5 al 70 % en peso, adecuadamente del 10 al 50 % en peso y aún más adecuadamente entre el 15 y el 30 % en peso. En una realización más preferida, se desea una cantidad baja de contenido adicional de comonomero polar, en la que la cantidad total de los comonomeros polares adicionales en el copolímero de etileno polar es del 1 % en peso al 35 % en peso, adecuadamente del 10 % en peso al 25 % en peso. El comonomero polar adicional se selecciona adecuadamente entre EVA, EBA, EMA, EMMA y EEA o sus mezclas, más adecuadamente entre EBA, EMA y EEA.

Además del copolímero de etileno polar, el fluido o goma de silicona y la carga inorgánica retardante de llama, las composiciones poliméricas retardantes de llama sin halógenos según la presente invención pueden contener ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores UV y pequeñas cantidades de otros

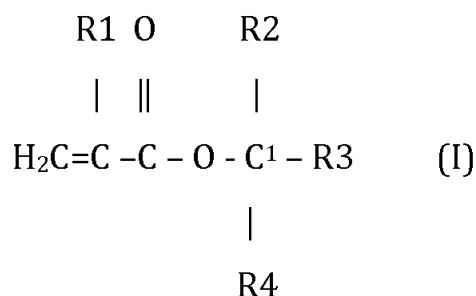
aditivos poliméricos convencionales, tales como estabilizantes, por ejemplo, retardantes de árboles de agua, retardantes de quemaduras, lubricantes, agentes colorantes que incluyen negro de humo y agentes espumantes. La cantidad total de aditivos generalmente es del 0,3 al 10 % en peso, adecuadamente del 1 al 7 % en peso, más adecuadamente del 1 al 5 % en peso.

Una realización de la invención se refiere a una estructura en capas que comprende un sustrato de metal y una capa de polímero adyacente al metal, en la que la capa de polímero comprende una composición de polímero retardante de llama sin halógenos según cualquier realización anterior. Medios adyacentes en estrecho contacto, convenientemente en contacto directo con la capa metálica. De manera adecuada, la estructura en capas es un cable en el que el sustrato es un conductor metálico, normalmente aluminio o cobre.

Otra realización de la invención es un cable con un conductor metálico, normalmente de aluminio o cobre, y una capa de polímero que rodea al conductor metálico. El cable adecuadamente es un cable retardante de llama que comprende al menos una capa que comprende la composición retardante de llama. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos según la presente invención es adecuada para la fabricación de cables y/o dispositivos eléctricos. Los cables pueden ser cables de comunicación o más adecuadamente cables eléctricos o de alimentación. El cable normalmente se puede utilizar en edificios o en aplicaciones de automoción. Las composiciones se pueden extruir alrededor de un cable para formar una capa aislante o de revestimiento o se pueden usar como compuestos de asiento. Por lo tanto, la presente invención también proporciona un cable que tiene una capa que comprende la composición de polímero retardante de llama sin halógenos de la invención. De manera adecuada, el cable es un cable de bajo voltaje, normalmente por debajo de 1000 V. En otra realización, el cable es un cable de comunicación en el que la misma comprende la composición de polímero retardante de llama sin halógenos, por ejemplo, cables de datos y de fibra óptica.

La capa de aislamiento del cable de alimentación de bajo voltaje adecuadamente tiene un espesor de 0,4 mm a 3,0 mm, más adecuadamente de 2 mm o menos, dependiendo de la aplicación. El aislamiento se recubre de forma adecuada directamente sobre el conductor metálico.

La invención se refiere a un proceso para producir un copolímero de etileno polar que comprende un comonomero polar de fórmula



en la que R1 es -H o un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono

R2, R3 y R4 comprenden cada uno un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono

y la cantidad de comonomero polar es del 3 al 40 % en peso en el copolímero de etileno polar; y que comprende además grupos de ácido (met)acrílico en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso, donde el MFR₂ es de 0,1 a 4 g/10 min y en el que el copolímero de etileno polar se trata térmicamente después del reactor a una temperatura de 200 a 300 °C durante 5 a 30 min. R1, R2, R3 y R4 pueden seleccionarse de acuerdo con cualquier realización anterior.

El tratamiento térmico del copolímero de etileno polar después del reactor convertirá el comonomero polar de fórmula (I) en un ácido acrílico, es decir, el grupo lateral voluminoso se escindirá mediante pirólisis de éster. El tratamiento térmico puede realizarse de cualquier manera adecuada. Una ventaja de la invención es que en el reactor hay presente muy bajo nivel de monómero de ácido (met)acrílico. Un ácido insaturado es más fuerte que un ácido saturado, por ejemplo, el ácido (met)acrílico tiene un valor de pKa de 4,25, mientras que uno saturado ejemplificado por el ácido hexanoico tiene un valor de pKa de 4,88. Cuando se copolimeriza con etileno, el ácido también se disolverá en la mezcla de reacción supercrítica en la que la concentración de agua es muy baja. Evitando bombear un ácido bastante fuerte que se disuelve fácilmente en agua, se reducirá significativamente la acción corrosiva en la parte del proceso del reactor de alta presión y sus sistemas de alimentación. La invención se utiliza mejor si se tiene un tiempo de residencia corto en el reactor de alta presión en combinación con una temperatura adecuada en el reactor de alta presión. Si se usara un monómero que comprenda ácido (met)acrílico en el reactor, la rotura y el desgaste del reactor aumentarían drásticamente debido a la corrosión causada por los grupos de ácido carboxílico dentro del reactor. Parte del comonomero polar se convertirá en un ácido (met)acrílico pero con un tiempo de residencia corto en el reactor en combinación con una temperatura controlada, la cantidad de ácido (met)acrílico dentro del reactor estará a un nivel en la que el desgaste puede mantenerse al mínimo.

El tratamiento térmico después del reactor se realiza a una temperatura de 200 a 300 °C, adecuadamente de 220 °C a 280 °C. El tiempo de residencia es de 5 a 30 minutos, adecuadamente de 10 a 30 minutos, más adecuadamente de 15 a 25 minutos. La temperatura y el tiempo de residencia se seleccionarán para convertir una cantidad suficiente del comonomero polar de fórmula (I) en un ácido acrílico. Una temperatura alta da una reacción más rápida.

En una realización, el copolímero de etileno polar se trata térmicamente en el receptor o receptores de producto de un reactor de polietileno de alta presión típico. En el receptor o receptores de producto, el polímero fundido se recoge después de la etapa de polimerización y el receptor o receptores del producto actúan como un tanque de retención para la extrusora que granula el polímero fundido. El tiempo de residencia en el receptor del producto suele ser de 15 a 30 minutos. Esto es ventajoso ya que el tiempo de residencia y el intervalo de temperatura de 200 a 250 °C son muy adecuados para producir un terpolímero con la cantidad deseada del comonomero polar de fórmula (I) y el ácido acrílico.

El reactor, tal como un reactor de tubo de alta presión o un reactor de autoclave, se hace funcionar adecuadamente por encima de la presión crítica, en particular a una presión entre 1000 y 3500 bar (100-350 MPa), más específicamente entre 2000 y 3200 bar (200-320 MPa) en el caso de un reactor de tubo de alta presión, y a temperaturas entre 165 y 340 °C, con la temperatura de alimentación del reactor que está en el intervalo de 165 a 200 °C.

La mezcla de reacción que comprende etileno, agente de transferencia de cadena, comonomero polar de fórmula (I), opcionalmente comonomeros polares adicionales e iniciador, reacciona dentro del reactor con la formación de copolímero de etileno polar. La mezcla y el copolímero de etileno polar como producto salen del reactor al final del mismo. El polímero y la parte volátil de la mezcla de reacción que comprende principalmente monómero de etileno, comonomero polar de fórmula (I), comonomero polar opcional y agente de transferencia de cadena se separan posteriormente el uno del otro en un separador de alta presión (SAP) y un separador de baja presión (SBP), generalmente denominado receptor de producto. El tiempo de residencia en el separador de alta presión suele ser muy corto (el nivel se mantiene al mínimo). Mientras que el tiempo de residencia en el SBP es más largo, normalmente de aproximadamente 20 minutos según la invención.

El agente de transferencia de cadena y/o los comonomeros además se pueden separar de la parte volátil de la mezcla de reacción que sale del separador de alta presión y del separador de baja presión, en particular del monómero de etileno en una unidad de purificación de gas. La unidad de purificación de gas elimina comonomeros y/o agentes de transferencia de cadena de la salida del reactor.

El monómero de etileno, así como el comonomero y el agente de transferencia de cadena pueden recircularse directamente dentro del presente proceso, o alternativamente pueden separarse, por ejemplo, por destilación y almacenarse en un tanque de almacenamiento antes de ser reintroducidos en la sección de alimentación del compresor o una combinación de los mismos.

La corriente de recirculación que contiene comonomero y agente de transferencia de cadena se puede alimentar a una unidad de desparafinado antes de la unidad de purificación de gas. En este caso, la mezcla gaseosa se separa de las ceras en una unidad de desparafinado tradicional. El agente de transferencia de cadena y/o el comonomero pueden separarse el uno del otro en una unidad de purificación de gas o recircularse de nuevo a la unidad compresora. Esto significa que la corriente de recirculación comprende etileno más o menos puro.

La invención también se refiere al uso de un copolímero de etileno polar según cualquier realización anterior en el que la combinación se realiza a un máximo de 220 °C, adecuadamente a un máximo de 200 °C. Se incluye cualquier etapa de combinación, tal como granulación, combinación de la composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con la invención y combinación en extrusoras de cable. La ventaja es que no se forma ácido (met)acrílico adicional en las etapas adicionales.

Las composiciones poliméricas retardantes de llama sin halógenos se pueden preparar mezclando el copolímero de etileno polar, el fluido o goma de silicona y la carga de carbonato metálico utilizando cualquier medio adecuado, como un aparato convencional de combinación o mezcla, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho o una extrusora de doble tornillo. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos se prepara mezclando los componentes mencionados anteriormente a una temperatura que sea suficientemente alta para ablandar y plastificar el copolímero de etileno polar, pero no lo suficientemente alta como para convertir el comonomero polar de fórmula (I) normalmente a una temperatura en el intervalo de 120 a 220 °C, adecuadamente de 120 a 200 °C.

Métodos de prueba

Prueba de fuego sobre el cable

Se realizaron pruebas de fuego sobre cables con un diámetro exterior de 8,5 mm de acuerdo con la norma EN

50399 (1ª ed. 2011-06-09), "Common test methods for cables under fire conditions - Heat release and smoke production measurement on cables during flame spread test - Test apparatus, procedures, results"

El método de prueba describe una prueba de fuego a escala intermedia de varios cables montados en una escalera de cables vertical en una configuración de red. La prueba proporciona datos para las primeras etapas de un incendio de cables. Aborda el peligro de propagación de la llama a lo largo del cable, el potencial, mediante la medición de la tasa de liberación de calor, de que el fuego afecte áreas adyacentes al compartimiento de origen, y el peligro, mediante la medición de la producción de humo que obstruye la luz, de reducir la visibilidad en la sala de origen y recintos circundantes.

De acuerdo con la norma EN 50399, la fuente de ignición fue un quemador de propano tipo cinta descrito en la norma EN 60332-3-10. El caudal de propano era igual a un caudal másico de 442 mg/s que corresponde a un caudal nominal de liberación de calor de 20,5 kW. El flujo de aire del quemador fue de 1550 mg/s. La llama de prueba se aplicó durante 1200 segundos y el flujo de aire en la cámara de prueba fue de 8000 l/min. Los cables se montaron en la escalera con un diámetro de cable de separación entre los cables. Estas condiciones se prescriben para cables destinados a las clases B2, C y D de la directiva de productos de construcción.

Los criterios de clasificación para las diferentes clases se describen en la norma EN 13501-6: 2014. Para las diferentes clases, se definen los límites de propagación de llama (PL), la tasa de liberación de calor (TLC), la TLC máxima, liberación de calor total (LCT) y el índice de la tasa de crecimiento del fuego (FIGRA), así como la tasa de producción de humo (TPH) y la producción de humo (SMOGRA), la acidez y las gotitas en llamas. Para las clases B2, C y D, también se debe cumplir la prueba de combustión de un solo cable de acuerdo con la norma IEC 60332-1-2. Los cables clasificados como E solo necesitan cumplir con los requisitos de combustión de un solo cable. En consecuencia, entre estas clases, la demanda es mayor en los cables de clase B2 y menor en la clase E.

Densidad

El método para determinar la densidad sigue la norma ISO 17872-2 para la preparación de muestras y la norma ISO 1183-1/método A para la medición de la densidad.

MFR

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

Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura

La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se miden de acuerdo con la norma ISO 527 (para artículos moldeados por inyección). La velocidad de la cruceta para probar el módulo fue de 1 mm/min. La velocidad de la cruceta para probar la resistencia a la tracción y los alargamientos fue de 50 mm/min.

Se utilizó una muestra de ensayo producida como se describe en la norma EN ISO 1872-2, tipo de muestra: 1A (muestra multipropósito) o 1B (F3/4) según norma ISO 527-2.

Contenido de copolímero

Para el terpolímero TBMA/MAA, las dos estructuras diferentes se cuantificaron mediante FTIR. Para TBMA se determinó el área máxima del pico que absorbe a 3430 cm⁻¹ y para MAA se determinó el área máxima a 1699 cm⁻¹. Se utilizó el espesor de la película para la normalización. Estos picos se calibraron disolviendo los monómeros correspondientes en una solución de acuerdo con la norma ASTM D6248.

El contenido de BA y EA del copolímero de EBA y EEA se determinó de la misma manera calculando la relación de altura del área máxima del pico que absorbe a 840 cm⁻¹ y 3450 cm⁻¹ respectivamente y el pico de referencia a 2020 cm⁻¹. Se utilizó el mismo procedimiento para determinar el contenido de VA del copolímero de EVA calculando la relación de altura del área máxima del pico que absorbe a 610 cm⁻¹ y el pico de referencia a 2670 cm⁻¹.

Materiales

FR4897 es un lote maestro comercial de goma de silicona/polietileno suministrado por Borealis. Contiene el 40 % en peso de caucho de silicona (polidimetilsiloxano, con una viscosidad de 19500 Pas a 0,01 Hz) mezclado en un polietileno de baja densidad (el MFR₂ es de 0,3 g/10 min y la densidad 923 kg/m³).

EBA (8 % en peso), copolímero de butilacrilato de etileno se fabrica en un proceso de radicales de alta presión, en el que los monómeros de etileno se hicieron reaccionar con cantidades de butil acrilato para producir un contenido de butil acrilato del 8 % en peso en el copolímero. El MFR₂ es de 0,45 g/10 min.

EBA (18 % en peso), copolímero de butilacrilato de etileno se fabrica en un proceso de radicales de alta presión, en

el que los monómeros de etileno se hicieron reaccionar con cantidades de butil acrilato para producir un contenido de butil acrilato del 8 % en peso en el copolímero. El MFR₂ es de 4,7 g/10 min.

EMAA (9 % en peso), copolímero de etileno-ácido metacrílico que contiene una cantidad del 9 % en peso de ácido metacrílico, que tiene un índice de fluidez a 190 °C, 2,16 kg (MFR₂) de 3,0 g/10 min y una densidad de 0,934 g/cm³; disponible como Nucrel 0903HC de Du Pont.

EEA (14,6 % en peso), copolímero de etil acrilato de etileno se fabrica en un proceso de radicales de alta presión, en el que los monómeros de etileno se hicieron reaccionar con cantidades de etil acrilato para producir un contenido del 14,6 % en peso de etil acrilato en el copolímero. El MFR₂ es de 4,6 g/10 min.

EVA (19 % en peso), copolímero de vinil acetato de etileno se fabrica en un proceso de radicales a alta presión, en el que los monómeros de etileno se hicieron reaccionar con cantidades de vinil acetato para producir un 19 % en peso de contenido de vinil acetato en el copolímero. El MFR₂ es de 6,4 g/10 min.

LE4423 es un viniltrimetoxisilano de etileno curable por humedad comercial (1,35 % en peso) con un MFR₂ de 0,9 g/10 min. Suministrado por Borealis AB.

LE4476 es un lote maestro de catalizador de curado ambiental comercial suministrado por Borealis AB. Se utiliza en combinación (5 % en peso) con LE4423 durante la etapa de fabricación del cable.

LDPE, el homopolímero de etileno se fabrica en un proceso de radicales de alta presión, donde los monómeros de etileno se hicieron reaccionar para obtener un homopolímero de etileno con un MFR₂ de 2 g/10 min.

Cera de polipropileno (Clariant, TP Licene PP 1602 GR),

Caucho butílico (United Chemical Products: BK-1675N),

Estearato de zinc (Peter Greven: Ligastar ZN 202)

Zinkborato (Richard Baker Harrison Ltd: Storflam ZB2335)

Estabilizador fenólico (BASF: Irganox 1010)

Hidróxido de aluminio (Albemarle: Martinal ON3131)

Carbonato de calcio (Vereinigte Kreidewerke Damman KG: Microsöhl 40),

OMYA EXH 1SP es un CaCO₃ con un tamaño de partícula d₅₀ de 1,4 µm, distribuido por Omya.

ETBMA/MAA (6 % en peso/6 % en peso), el copolímero de terc-butil metacrilato de etileno se fabrica en un proceso de radicales de alta presión, donde los monómeros de etileno reaccionan con cantidades de terc-butil metacrilato para producir un 15 % en peso de terc-butil metacrilato contenido en el copolímero de terc-butil metacrilato antes del receptor del producto. Este polímero se trató térmicamente en el receptor de producto durante 20 minutos a una temperatura de 250 °C, lo que dio como resultado los terpolímeros descritos anteriormente. El MFR₂ es de 1,5 g/10 min.

La polimerización del terpolímero de ETBMA/MAA se realizó en un reactor de alta presión de alimentación dividida de 660 m de largo con tubo de alta presión (Union Carbide tipo A-1). El diámetro de la pared interior es de 32 mm. Las condiciones de reacción se describen en la Tabla 1.

La polimerización del terpolímero de ETBMA/MAA se realizó en un reactor tubular de alta presión de dos zonas. Se mezclaron etileno, 99,9 % en peso de pureza, analizado por cromatografía de gases, y comonómero antes de aumentar la presión de esta mezcla de reacción usando intensificadores. La presión de la mezcla de reacción que entraba en el reactor estaba entre 2000 y 2500 bar (200-250 MPa). La reacción se inició mediante un radical generado a partir de peróxido y oxígeno. Las temperaturas máximas en el reactor se encontraban entre 200 y 300 °C. El polímero formado se separó del gas de proceso sin reaccionar en un receptor de producto operado a ~100 bar (10 MPa) y 250 °C durante 20 min. El 50 % en peso del gas de proceso separado se recicló de nuevo a los intensificadores, mientras que el otro 50 % en peso se purificó en un sistema de purificación de gas y el etileno purificado se devolvió al proceso. El polímero formado se transporta a una extrusora donde se conecta una unidad de desgasificación (gas de ventilación). Los compuestos gaseosos se eliminan del polímero y el gas de ventilación pasa a la purificación de gas.

Tabla 1. Condiciones de polimerización de los terpolímeros de etileno/terc-butil acrilato/ácido metacrílico.

Parámetro	Ajuste
Presión, bar	2250
Temperatura de iniciación, °C	115
Temperatura del pico 1, °C	240
Temperatura del pico 2, °C	264
Temperatura del gas de retorno, °C	248
Iniciadores	
Alimentación frontal de oxígeno, kg/h	1,4

(continuación)

Parámetro	Ajuste
Alimentación lateral de oxígeno, kg/h	2,0
Alimentación frontal de peróxido, kg/h	7,5
Alimentación lateral de peróxido, kg/h	2,5
Agente de transferencia de cadena	
Alimentación frontal de metiletilcetona, kg/h	0
Alimentación lateral de metiletilcetona, kg/h	0
Comonomero	
Alimentación frontal de TBMA, kg/h	470
Alimentación lateral de TBMA, kg/h	470

Preparación de la muestra

5 Combinación

Los compuestos de revestimiento comparativos e inventivos se combinaron en una máquina Buss MDK 100. Los ajustes se encuentran en la Tabla 2.

10 Tabla 2. Condiciones de combinación para compuestos inventivos y comparativos

Parámetro	Ajuste
Temperatura del tornillo mezclador	80 °C
Velocidad del tornillo mezclador	170 rpm
Entrada de energía específica	0,22 kWh/kg
Temperatura del mezclador zona 1	140 °C
Temperatura del mezclador zona 2	130 °C
Velocidad del tornillo de la extrusora	30 rpm
Temperaturas de la extrusora incluida la matriz	150 °C
Filtro de malla	Ninguna

El compuesto de asentamiento que se basa en una mezcla del 52 % en peso de hidróxido de aluminio (Albemarle: Martinal ON3131), el 31,78 % en peso de carbonato de calcio (Vereinigte Kreidewerke Damman KG: Microsöhl 40), el 8 % en peso de cera de polipropileno (Clariant, TP Licene PP 1602 GR), el 5 % en peso de caucho butílico (United Chemical Products: BK-1675N), el 1,5 % en peso de estearato de zinc (Peter Greven: Ligastar ZN 202), el 1,5 % en peso de borato de zinc (Richard Baker Harrison Ltd: Storflam ZB2335) y el 0,2 % de estabilizador fenólico (BASF: Irganox 1010) se produjo en una amasadora Banbury de 375 dm³. Los materiales se procesaron hasta lograr una fusión homogénea y a continuación se mezclaron durante otros 3 minutos. Los materiales aún calientes se tomaron del mezclador Banbury y se cargaron en la extrusora granuladora de una línea Buss de 46 mm para la producción de granulados.

Construcción de cables

La construcción de los cables se realizó de acuerdo con la norma VDE 0250 Teil 214 (NHXMX). Consta de 3 conductores de cobre de 1,5 mm² aislados con 0,5 mm de LE4423 al 95 % en peso y el 5 % de LE4476. Se utilizó un lecho como se ha descrito anteriormente con un espesor de 1,4 mm. Los cables tenían un diámetro exterior de 8,5 mm.

Preparación de cables

Se extruyó una capa de aislamiento de 0,5 +/- 0,05 mm sobre un conductor de cobre de 1,5 mm² sobre una línea de cableado Francis Shaw de 60 mm/24D equipada con un medio de compresión de tornillo de PE de 3 zonas (tipo Constance). Se trenzaron tres núcleos juntos usando un Northhampton Twister. Las capas de asentamiento (extrusora: tornillo Maillefer 45 mm/30D/Megolon) y de revestimiento (extrusora Mapre 60 mm/24D/ tornillo de tipo medio de compresión de 3 zonas de PE) se aplicaron mediante un proceso de extrusión en tándem. Con el fin de evitar la adhesión entre las capas de asentamiento y sus capas circundantes, se "pulverizó" talco sobre los núcleos y las capas de asentamiento justo antes de aplicar la capa de asentamiento y de revestimiento.

Para aplicar la capa de asentamiento se utilizó una herramienta de presión que proporcionó un diámetro total del núcleo del cable de 6,1 mm. Las capas de revestimiento se aplicaron mediante tubo sobre herramientas, proporcionando un diámetro de cable exterior de 8,5 mm a un perfil de temperatura 150/170/180/180/180/185/190 °C.

Tabla 3. Propiedades mecánicas y retardantes de llama de los cables

	Inv 1	Inv 2	Ref 2	Ref 3
Componente				
FR4897	12	12	12	12
IRGANOX 1010	0,2	0,2	0,2	0,2
OMYA EXH 1SP	35	45	30	35
TBMA (6/6 % MFR ₂ = 1,5)	52,8	42,8	-	-
EBA (8 % en peso)	-	-	57,8	-
EMAA (9 % en peso de MAA)	-	-	-	52,8
Presión de extrusión (bar)	84	103	75*	110
Prueba FIPEC BW	B2	B2*	E	B2
Propiedades mecánicas (Resistencia a la tracción MPa/% de alargamiento)	15/484 (Pasa)	12/290 (Pasa)	11/256 (Pasa)	15/258 (Pasa)

Se utilizaron tanto los ejemplos comparativos como la composición de los ejemplos inventivos para producir un cable de tipo NHXMH estándar alemán con aislamiento Visico y un asentamiento a base de una mezcla de ATH y carbonato de calcio. Se utilizaron composiciones de referencia o inventivas en la camisa.

Ref 2 e Inv 1 son formulaciones basadas en la misma carga con niveles similares. Además, ambas comprenden una goma de silicona MB (FR4897) y un aditivo antioxidante (Irganox).

Ref 2 es Casico™ FR6082 producido por Borealis, que tiene como resina base butil acrilato de etileno (8 % en peso de BA).

Inv 1 e Inv 2, a diferencia de Ref 2, comprende una resina base (prueba C de TBMA) que es un terpolímero que comprende terc-butil metacrilato y ácido metacrílico. La presencia de esta resina base única proporciona un aumento drástico del rendimiento retardante de llama aumentando hasta la clase B2 y manteniendo las mismas buenas propiedades mecánicas que Ref 2.

Ref 3 contiene un nivel más alto de carga que Inv 1 e Inv2. Sin embargo, el rendimiento es similar al de los ejemplos de la invención y las propiedades mecánicas son desfavorables debido al alto nivel de carga.

Ref. 3 muestra buenas propiedades mecánicas y también un comportamiento retardante de llama B2. Sin embargo, Inv 1 muestra un efecto de procesabilidad sorprendentemente bueno en comparación con Ref 3. La presión sobre la extrusora es mucho menor para Inv1 en comparación con Ref 3.

Tabla 4. Propiedades mecánicas en función de la cantidad de carga para los terpolímeros de E/TBMA/MAA en comparación con los copolímeros de alta presión establecidos.

Tipo de polímero	Tipo de comonomero	Contenido de comonomero		Punto de fusión	MFR ₂	Resistencia a la tracción al 40 % en peso de cantidad de carga	Alargamiento a la rotura al 40 % en peso de cantidad de carga	Resistencia a la tracción al 50 % en peso de cantidad de carga	Alargamiento a la rotura al 50 % en peso de cantidad de carga
		% en peso	% molar	°C	g/10 min	MPa	%	MPa	%
ETBMA/MAA	TBMA/MAA	6/6	1,3/2,2	100	1,5	15	330	13	300
LDPE	Ninguno	0	0	110	2	12	11	10	5
EMAA	MAA	9	3,1	101	2,5	11	230	-	-
EBA	BA	18,0	4,7	96	1	8	430	7,0	410
EEA	EA	14,6	4,6	95	1,4	12	700	10	660
EVA	VA	15,3	4,8	93	0,3	15	620	12	530
EVA	VA	19,0	6,4	87	0,6	20	680	15	630

Las propiedades retardantes de llama de las poliolefinas sin halógenos normalmente se mejoran al "diluir" el polímero con una gran cantidad de cargas inorgánicas no quemables, por ejemplo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, etc. Son comunes niveles de carga de entre el 25 y el 65 % en peso para los materiales utilizados como aislamiento o revestimiento de cables. Sin embargo, al añadir carga a un polímero a base de etileno, las propiedades mecánicas se reducen en función del contenido de carga. Las tablas muestran que un LDPE pierde casi toda su resistencia mecánica ya con una cantidad de carga del 40 % en peso. Sin embargo, la capacidad de añadir cargas aumenta al añadir comonomeros que reducen la cristalinidad y, por consiguiente, también el punto de fusión del polímero. Esto reduce las propiedades de deformación por calor del material y, por ejemplo, para cumplir con las demandas de deformación por calor de 90 °C de un material HM4 como se describe en la norma EN609-1-1, el punto de fusión debe estar en el rango de 95 °C y la resistencia a la tracción hasta rotura debe superar los 10 MPa y el alargamiento a la rotura debe ser superior al 150 %.

La Tabla 4 muestra que los terpolímeros de E/TBMA/MAA de la invención muestran propiedades muy favorables a este respecto. A un punto de fusión de 100 °C, el material muestra un excelente rendimiento mecánico tanto al 40 como al 50 % en peso de cantidad de carga. Por otro lado, el copolímero de EMAA que tiene un punto de fusión similar muestra un rendimiento marginal ya con cargas del 40 % en peso. Los acrilatos, EEA y EBA, muestran baja resistencia a la tracción y muy alto alargamiento a la rotura. Un alargamiento óptimo a la rotura para un material de cable está en el rango del 300 %. Un mayor alargamiento a la rotura dificulta el pelado del cable. El EVA con el 15,3 % en peso de VA tiene un rendimiento marginal de deformación térmica y resistencia a la tracción. Si el contenido de VA aumenta más hasta el 19 % en peso de VA, la resistencia a la tracción aumenta, pero a costa de un rendimiento de deformación térmica aún peor.

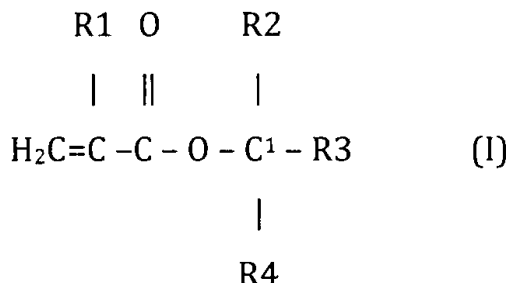
5

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero retardante de llama sin halógenos, que comprende:

5 a) un copolímero de etileno polar, que comprende un comonomero polar de fórmula:



10 en la que R1 es -H o un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono, R2, R3 y R4 comprenden cada uno un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y la cantidad de comonomero polar de fórmula (I) es del 3 al 40 % en peso en el copolímero de etileno polar; y que comprende además grupos de ácido (met)acrílico en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso;

15 b) una carga retardante de llama inorgánica en una cantidad del 10 al 70 % en peso
c) una goma de silicona en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso; en donde el copolímero de etileno polar tiene un MFR₂ de 0,1 a 4 g/10 min.

20 2. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R1 es -CH₃.

3. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con la reivindicación 1 o con la reivindicación 2, en la que todos de R2, R3 y R4 son iguales.

25 4. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con la reivindicación 1, en la que todos de R2, R3 y R4 son -CH₃.

5. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero de etileno polar tiene un MFR₂ de 0,3 a 4 g/10 min.

30 6. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los grupos de ácido acrílico se crean en un proceso post-reactor.

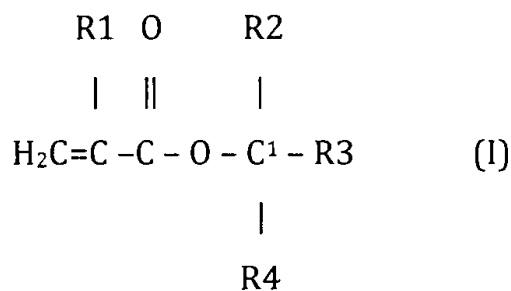
35 7. La composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el copolímero de etileno polar no tiene alimentación de monómero fresco al reactor de alta presión, que comprende cualquier ácido (met)acrílico.

40 8. Una estructura en capas, que comprende un sustrato de metal y una capa de polímero adyacente al metal, en donde la capa de polímero comprende una composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

9. Un cable, que comprende un conductor metálico y al menos una o más capas, en donde al menos una capa es una capa de polímero, que comprende una composición de polímero retardante de llama sin halógenos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, que rodea al conductor metálico.

45 10. Un cable de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la capa de polímero es una capa retardante de llama.

11. Un proceso para producir un copolímero de etileno polar, que comprende un comonomero polar de fórmula



en la que R1 es -H o un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono,

R2, R3 y R4 comprenden cada uno un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono fórmula (I),

5 y la cantidad de comonomero polar de fórmula (I) es del 3 al 40 % en peso en el copolímero de etileno polar; y que además comprende grupos de ácido (met)acrílico en una cantidad del 0,1 al 30 % en peso, en donde el copolímero de etileno polar tiene un MFR₂ de 0,1 a 4 g/10 min, y en donde el copolímero de etileno polar se trata térmicamente después del reactor a una temperatura de 200 a 300 °C durante 5 a 30 min.

10 12. El proceso para producir un copolímero de etileno polar de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el copolímero de etileno polar se trata térmicamente en el receptor de producto.

13. Uso de un copolímero de etileno polar de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la combinación de la composición de polímero retardante de llama sin halógenos se realiza a un máximo de 15 220 °C.