

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 785**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2020** **PCT/EP2020/061723**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2020** **WO20221728**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2020** **E 20720476 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024** **EP 3962999**

54 Título: **Composición de polietileno para mejorar la adhesión a resinas de poliuretano**

30 Prioridad:

30.04.2019 EP 19171891

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.01.2025

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.00%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

SULTAN, BERNT-ÅKE;
JUNQVIST, JONAS y
RIBARITS, ELISABETH

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 993 785 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 polietileno para mejorar la adhesión a resinas de poliuretano

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno que comprende uno o más copolímeros de etileno específicos, en particular una composición de polietileno que comprende uno o más copolímeros de etileno para mejorar la adhesión entre una capa de un cable que comprende copolímeros de etileno y una resina de poliuretano (PUR, por sus siglas en inglés). La presente invención se refiere además a un cable que comprende una capa que comprende uno o más de dichos copolímeros de etileno y al uso de uno o más de dichos copolímeros de etileno para mejorar la adhesión entre una capa de un cable que comprende uno o más copolímeros de etileno y una resina de poliuretano (PUR).

15 En el sector de los cables de alimentación, tal como los cables de baja tensión (LV, por sus siglas en inglés), a menudo se utilizan resinas de poliuretano (PUR) para unir dichos cables. Mientras que el PVC, que es un material común utilizado para capas en cables de alimentación, tiene una excelente adhesión al PUR, las poliolefinas, y entre ellas los copolímeros de etileno vinilsilano etileno, casi no muestran adhesión alguna hacia dicho material de unión.

20 La solicitud de Patente EP1528574 describe un cable eléctrico de baja tensión que comprende una capa aislante con una densidad inferior a 1100 kg/m^3 que comprende una poliolefina que comprende de 0,02 a 4 % mol. de un compuesto que tiene grupos polares. Además, divulga el uso de una poliolefina que comprende 0,02 a 4 % mol. de un compuesto que tiene grupos polares en la producción de una capa aislante de un cable eléctrico de baja tensión.

25 Como las poliolefinas también se utilizan con frecuencia como capas en cables de alimentación, existe la necesidad de proporcionar composiciones de poliolefina, en particular polietileno, o cables de alimentación en los que las capas que comprenden poliolefinas, en particular polietilenos, estén contenidas con una adhesión mejorada hacia las PUR.

30 La presente invención se basa en el hallazgo de que este objetivo se puede lograr si se utiliza una composición de polietileno para producir el cable/una capa del cable que comprende tanto un copolímero de etileno que contiene grupos silano hidrolizables como un copolímero de etileno con unidades monoméricas que comprenden grupos hidroxilo y/o grupos (met)acrilato, y/o si un cable comprende una capa que comprende un copolímero de etileno con unidades monoméricas que comprenden grupos hidroxilo y/o grupos (met)acrilato.

Se da a conocer una composición de polietileno que comprende

40 (A) un copolímero de etileno que contenga unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables, y uno o más copolímeros de etileno seleccionados del grupo de

(B1) un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos hidroxilo,

45 (B2) un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos (met)acrilato, y

(B) un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos hidroxilo y grupos (met)acrilato.

50 La composición comprende un componente (B) según la presente invención.

El término "copolímero de etileno", tal como se utiliza en el presente documento, pretende designar un polímero de etileno en el que están presentes uno o más tipos diferentes de unidades monoméricas distintas del etileno.

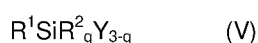
55 Los componentes (A) y (B) pueden estar presentes en la composición como copolímeros de etileno separados o como un copolímero de etileno que contiene los respectivos grupos/unidades monoméricas simultáneamente.

60 Por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender (A) y (B1) en forma de un copolímero de etileno que comprende grupos silano hidrolizables y unidades monoméricas que tienen grupos hidroxilo. En el caso de (A) y (B), este puede ser un copolímero de etileno que comprende grupos silano hidrolizables y unidades monoméricas que tienen grupos hidroxilo y grupos (met)acrilato.

65 El término "(met)acrilato" pretende abarcar tanto el "acrilato" como el "metacrilato".

El componente (A) es un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables. Se sabe que las poliolefinas se reticulan mediante aditivos, ya que esto mejora las propiedades de la poliolefina, como las propiedades mecánicas y de resistencia al calor químico. La reticulación puede realizarse mediante condensación de grupos silanol contenidos en la composición que pueden obtenerse mediante hidrolización de grupos silano. Un compuesto que contiene un grupo silano se puede introducir como un grupo reticulable, por ejemplo, injertando el compuesto de silano en una poliolefina, es decir, mediante la modificación química del polímero mediante la adición de grupos silano principalmente en una reacción de radicales, o mediante copolimerización de monómeros de olefina y monómeros que contienen grupos silano. Estas técnicas se conocen, por ejemplo, de los documentos de Patente US 4.413.066, US 4.297.310, US 4.351.876, US 4.397.981, US 4.446.283 y US 4.456.704. Si se utiliza un polímero de injerto, éste puede haberse producido, por ejemplo, mediante cualquiera de los dos métodos descritos en los documentos de Patente US 3.646.155 y US 4.117.195, respectivamente.

Preferentemente, el copolímero de etileno que contiene un grupo silano se ha obtenido mediante copolimerización. La copolimerización se lleva a cabo preferentemente con un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula



donde

R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo o hidrocarbilo (met)acriloxi etilénicamente insaturado,

R^2 es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

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

q es 0, 1 o 2.

Ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado son aquellos en los que R^1 es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxipropilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilo o arilamino; y R^2 , si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Un compuesto de silano insaturado preferente está representado por la fórmula



donde A es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Los compuestos más preferentes son vinil trimetoxisilano, vinil bismetoxietoxisilano, vinil trietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropil-trimetoxisilano, gamma(met)acriloxipropiltriethoxisilano y vinil triacetoxisilano.

El copolímero de etileno que contiene grupos silano contiene preferentemente entre un 0,001 y un 15 % en peso de unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables, más preferentemente entre un 0,01 y un 5 % en peso y, lo más preferentemente, entre un 0,1 y un 2 % en peso.

Preferentemente, en la composición las unidades monoméricas con grupo silano hidrolizable están presentes en una cantidad de 0,1 a 1 % mol., más preferentemente de 0,15 a 0,8 % mol., y lo más preferentemente de 0,2 a 0,5 % mol.

Para la reticulación de dichos copolímeros de etileno que comprenden grupos silanol, se debe utilizar un catalizador de condensación de silanol. Los catalizadores convencionales son, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño como el dilaurato de dibutilestaño (DBTDL). Se sabe además que el proceso de reticulación se lleva a cabo ventajosamente en presencia de catalizadores ácidos de condensación de silanol. A diferencia de los catalizadores orgánicos de estaño convencionales, los catalizadores ácidos permiten que la reticulación se produzca rápidamente incluso a temperatura ambiente. Estos catalizadores de condensación de silanol ácidos se describen, por ejemplo, en el documento de Patente WO 95/17463 o en los documentos de Patente EP 1 309 631 y EP 1 309 632.

En una realización preferente de la presente invención, la composición de polietileno comprende además un catalizador de condensación de silanol.

Los compuestos más preferentes actualmente son el ácido dodecibencenosulfónico y el ácido tetrapropilbencenosulfónico.

Preferentemente, en la composición de polietileno, el catalizador de condensación de silanol está presente en una cantidad de 0,0001 a 6 % en peso, más preferentemente de 0,001 a 2 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,02 a 0,5 % en peso.

5

En una realización preferente, el componente (B) está presente en una cantidad de 2 % en peso o más, más preferentemente de 4 % en peso o más, y aún más preferentemente de 5 % en peso o más en la composición de polietileno total.

10

Además, se prefiere que el componente (B) esté presente en una cantidad de 35 % en peso o menos, más preferentemente de 30 % en peso o menos, y lo más preferentemente de 25 % en peso o menos en la composición total de polietileno.

15

El componente (B) comprende, o consiste en, un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos hidroxilo y grupos (met)acrilato.

20

En dicho copolímero de etileno, tanto los grupos hidroxilo como los grupos (met)acrilato pueden estar presentes en las mismas unidades monoméricas o pueden estar presentes en unidades monoméricas separadas.

25

Preferentemente, en el componente (B) tanto los grupos hidroxilo como los grupos (met)acrilato están presentes en las mismas unidades monoméricas, más preferentemente, el componente (B) comprende, o consiste en, un copolímero de etileno que contiene éster de ácido (met)acrílico en donde el componente de alcohol del éster contiene un grupo hidroxilo, y aún más preferentemente, un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas de hidroxialquilo (met)acrilato.

30

En una realización particularmente preferente, el componente (B) comprende, o consiste en, un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas de (met)acrilato de hidroxialquilo, donde el grupo alquilo es un grupo alquilo de C1 a C4, en particular es metilo, etilo o propilo.

35

Además, se prefiere que en el componente (B) las unidades monoméricas que tienen tanto grupos hidroxilo como grupos (met)acrilato estén presentes en el copolímero de etileno en una cantidad de 1,0 % mol. o más, es decir, tanto los grupos hidroxilo como los grupos (met)acrilato están presentes cada uno en el copolímero de etileno en una cantidad de 1,0 % mol. o más, más preferentemente de 1,5 % mol. o más, y aún más preferentemente de 2,0 % mol. o más.

40

Además, se prefiere que en el componente (B) las unidades monoméricas que tienen tanto grupos hidroxilo como grupos (met)acrilato estén presentes en el copolímero de etileno en una cantidad de 10 % mol. o menos, es decir, tanto los grupos hidroxilo como los grupos (met)acrilato están presentes cada uno en el copolímero de etileno en una cantidad de 10 % mol. o menos, más preferentemente de 7 % mol. o menos, y aún más preferentemente de 5 % mol. o menos, y lo más preferentemente de 3 % mol. o menos.

45

Además, se prefiere que el componente (B) esté presente en la composición en una cantidad tal que las unidades monoméricas que tienen tanto grupos hidroxilo como grupos (metil)acrilato estén presentes en la composición en una cantidad de 0,14 % mol. o más, es decir, tanto los grupos hidroxilo como los grupos (met)acrilato estén presentes cada uno en la composición en una cantidad de 0,14 % mol. o más, más preferentemente de 0,16 % mol. o más, aún más preferentemente de 0,2 % mol. o más, y lo más preferentemente de 0,25 % mol. o más.

50

Además, se prefiere que el componente (B) esté presente en la composición en una cantidad tal que las unidades monoméricas que tienen tanto grupos hidroxilo como grupos (metil-)acrilato estén presentes en la composición en una cantidad de 7 % mol. o menos, es decir, tanto los grupos hidroxilo como los grupos (met)acrilato estén presentes cada uno en la composición en una cantidad de 7 % mol. o menos, más preferentemente de 5 % mol. o menos, aún más preferentemente de 4 % mol. o menos, y lo más preferentemente de 3 % mol. o menos.

55

Se da a conocer un componente (B1), es decir, un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos hidroxilo.

60

El componente (B1) puede comprender, o consistir en, un copolímero de etileno y alcohol vinílico.

Las unidades de comonomero de alcohol vinílico están presentes en el copolímero de etileno-alcohol vinílico en una cantidad de 10 % mol. o más, 15 % mol. o más, 18 % mol. o más o 20 % mol. o más.

65

Las unidades de comonomero de alcohol vinílico están presentes en el copolímero de etileno-alcohol vinílico en una cantidad de 50 % mol. o menos, 45 % mol. o menos, 40 % mol. o menos o 38 % mol. o menos.

Preferentemente, el componente (B2) comprende, o consiste en, un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas que tienen grupos acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo.

5 En el componente (B2), las unidades monoméricas que tienen grupos (met)acrilato están presentes preferentemente en el copolímero de etileno en una cantidad de 2,5 % mol. o más, más preferentemente de 3 % mol. o más, más preferentemente de 3,5 % mol. o más, más preferentemente de 4,25 % mol. o más, más preferentemente de 4,5 % mol. o más, más preferentemente de 5 % mol. o más, más preferentemente de 5,5 % mol. o más, más preferentemente de 6 % mol. o más, y lo más preferentemente de 7 % mol. o más.

10 En el componente (B2), las unidades monoméricas que tienen grupos (met)acrilato están presentes preferentemente en el copolímero de etileno en una cantidad de 15 % mol. o menos, más preferentemente de 10 % mol. o menos, y aún más preferentemente de 8 % mol. o menos.

15 Preferentemente, el componente (B2) está presente en la composición en una cantidad tal que las unidades monoméricas que tienen grupos (met)acrilato están presentes en la composición en una cantidad de 1,0 % mol. o más, más preferentemente de 1,5 % mol. o más, y aún más preferentemente de 2,0 % mol. o más.

20 Preferentemente, el componente (B2) está presente en la composición en una cantidad tal que las unidades monoméricas que tienen grupos (met)acrilato están presentes en la composición en una cantidad de 14 % mol. o menos, más preferentemente de 9 % mol. o menos, y aún más preferentemente de 7 % mol. o menos.

El componente (B2) se ha producido preferentemente en un reactor tubular.

25 En una realización preferente, la resistencia de adhesión entre la composición y una resina de poliuretano estándar según la prueba estándar como se define en la sección experimental a continuación es al menos de 1 N/mm. Normalmente, la fuerza de adhesión no es más de 50 N/mm, preferentemente no más de 25 N/mm. La resina de poliuretano estándar según la presente solicitud es Protolin 2000, disponible comercialmente en Lovink-Enertech.

30 En una realización, los componentes (A) y (B), en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, constituyen al menos el 85 % en peso de la composición de polietileno de la presente invención, en una realización adicional constituyen al menos el 90 % en peso de la composición, y en otra realización adicional constituyen al menos el 95 % en peso de la composición.

Se da conocer un cable que comprende una capa (1) que comprende, o consiste en, uno o más copolímeros de etileno seleccionados del grupo de

40 (B1) un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos hidroxilo,

(B2) un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos (met)acrilato y

45 (B) un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos hidroxilo y grupos (met)acrilato.

El cable comprende una capa (1) que comprende un componente (B) según la presente invención.

50 Todas las realizaciones y realizaciones preferentes descritas anteriormente para el componente (B) se aplican también al componente (B) de la capa (1) del cable de la presente invención.

Por ejemplo, el cable puede comprender una capa (1) que comprende, o consiste en, el componente (B) en cualquiera de las realizaciones tal como se describen en este documento, en donde la capa es una capa superficial (es decir, la capa más externa del cable).

55 En una realización preferente, la resistencia de adhesión entre el cable y una resina de poliuretano estándar según la prueba estándar definida en la sección experimental a continuación es al menos de 1 N/mm.

60 En una realización, los uno o más copolímeros de etileno (B) en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, constituyen al menos el 85 % en peso de la capa (1), en una realización adicional constituyen al menos el 90 % en peso de la capa (1), y en otra realización adicional constituyen al menos el 95 % en peso de la capa (1).

65 En una realización preferente, la capa (1) comprende, o consiste en, la composición de polietileno según la presente invención en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

Se da a conocer que el cable puede comprender una capa (1) que comprende, o consiste en, una composición de polietileno que comprende, o consiste en, los componentes (A) y (B2) en cualquiera de las realizaciones como se describe en este documento, en donde la capa es una capa superficial (es decir, la capa más externa del cable), y en donde (A) y (B2) pueden estar presentes en la composición como un copolímero de etileno que comprende tanto unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables como unidades monoméricas con grupos (met)acrilato.

En el cable de la presente invención pueden estar presentes otras capas adyacentes a la capa (1) que pueden comprender, o consistir en, un copolímero de etileno con grupos silano hidrolizables, un polipropileno, un polietileno, tal como un LLDPE o un HDPE, y/o un termoplástico.

Preferentemente, en el cable según la presente invención está presente una capa adicional adyacente a la capa (1) que comprende, o consiste en, un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables.

La capa (1) es preferentemente una capa de piel y/o una capa de aislamiento, más preferentemente es una capa de piel.

Preferentemente, el cable de la presente invención es un cable de alimentación, por ejemplo un cable de alimentación de bajo voltaje.

La presente invención se refiere además al uso de uno o más copolímeros de etileno seleccionados del grupo de

(B2) un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos (met)acrilato, y

(B) un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos hidroxilo y grupos (met)acrilato,

en cualquiera de las realizaciones descritas en este documento, para mejorar la adhesión entre una capa de un cable que comprende el copolímero o los copolímeros de etileno y una resina de poliuretano.

La presente invención se refiere además al uso de un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos (met)acrilato en una cantidad de más de 4 % mol. a 15 % mol. o menos para mejorar la adhesión entre una capa de un cable que comprende el copolímero de etileno y una resina de poliuretano. Todas las realizaciones del copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos (met)acrilato como se describió anteriormente también son realizaciones preferentes del uso del copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos (met)acrilato.

Preferentemente, las unidades monoméricas con grupos (met)acrilato están presentes en una cantidad de 4,25 % mol. o más, más preferentemente de 4,5 % mol. o más, más preferentemente de 5 % mol. o más, más preferentemente de 5,5 % mol. o más, más preferentemente de 6 % mol. o más, más preferentemente de 7 % mol. o más, y lo más preferentemente de 8 % mol. o más, en el copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos (met)acrilato.

Preferentemente, las unidades monoméricas con grupos (met)acrilato están presentes en una cantidad de 12,5 % mol. o menos, más preferentemente 10 % mol. o menos, en el copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos (met)acrilato.

Preferentemente, el copolímero de etileno contiene monómeros que tienen grupos acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, más preferentemente grupos acrilato de metilo.

Preferentemente, el copolímero de etileno contiene además unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables. En especial, es preferente que las unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables estén presentes en el copolímero de etileno en una cantidad de 0,1 a 1 % mol., más preferentemente en una cantidad de 0,2 a 0,7 % mol., y lo más preferentemente en una cantidad de 0,3 a 0,5 % mol.

Además, dichas unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables pueden comprender, o consistir en, vinil trimetoxisilano, vinil bismetoxietoxisilano, vinil trietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma(met)acriloxipropiltriethoxisilano y/o vinil triacetoxisilano.

En una realización preferente de la presente invención, las unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables comprenden, o consisten en, vinil trimetoxisilano.

EJEMPLOS**1. Métodos de medición**

5 a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero.

10

La MFR₂ de los (co)polímeros de polietileno se mide a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg.

b) Resistencia a la adhesión

15 La resistencia a la adhesión se mide según la norma HD 603 S1/A3:2008, ver parte 5, sección G. Esta norma prescribe una resistencia a la adhesión mínima de 1 N/mm de ancho de muestra de cable entre el aislamiento del cable y la junta de resina fundida (comúnmente poliuretano, pero también existe a base de epoxi).

20 Los datos de la presente invención se basan en la adhesión a muestras de cinta con un grosor de 0,5 mm y una longitud de 30 cm. Las cintas se preparan en una extrusora de cinta Collin TeachLine E20T con un tornillo de compresión 4,2:1, 20D, D=20 mm, con un perfil de temperatura de 135/165/755 °C a 30 rpm. A continuación, las muestras de cinta se acondicionan durante al menos 24 horas a 23 °C y 59 % de humedad relativa y luego se limpian con IPA.

25 Las cintas acondicionadas se colocan sobre placas de HDPE. Las placas contienen aberturas de 10 mm de ancho, 150 mm de largo y 15 mm de profundidad. Las muestras de cinta se colocan encima de las aberturas. Las cintas se fijan sobre las aberturas mediante otra placa de HDPE. La PUR se mezcla con el endurecedor y se vierte en las aberturas. A continuación el molde se acondiciona durante 24 horas. Durante ese tiempo la PUR se reticula y endurece. La cinta y la muestra de PUR se retiran del soporte y la fuerza de adhesión se mide en un comprobador de tracción con un soporte de muestra especial como se describe en VDE 0472-633.

30 El lote maestro (MB-CAT) se mezcló en seco con los polímeros/compuestos descritos en las tablas 1 y 2. Posteriormente, se extruyó una cinta de 1,8 mm de grosor con un perfil de temperatura de 135/145/155 °C a 30 rpm en una extrusora de cinta Collin TeachLine E20T con un tornillo de compresión de 4,2:1, 20D, D = 20 mm.

35

2. Métodos experimentales

40 a) Reticulación

Las muestras que contenían el lote maestro de catalizador de reticulación CM-A se reticularon en agua a 90 °C durante 24 horas antes del acondicionamiento para la prueba de adhesión. El CM-A se mezcló en seco con la mezcla de polímeros específica elegida antes de la etapa de extrusión de la cinta.

45

3. Materiales

a) Copolímeros de etileno

50 Los copolímeros de etileno con el tipo y cantidad de comonomero(s) indicados utilizados en la presente invención se muestran en la tabla 1 a continuación. Nucrel 0903HC, Nucrel 1202, Surlyn 9320, Surlyn 8320, Escor 6060, Escorene UL00119, Levapren 400, EVAL G156B y EVAL F101A son copolímeros de etileno disponibles comercialmente por los proveedores indicados. En la tabla 1 a continuación. Los polímeros C y D son terpolímeros.

55

Los polímeros A-F se produjeron en un reactor tubular de alta presión con alimentación dividida de 660 m de largo (tipo A-1 de Union Carbide). El diámetro de la pared interior es de 32 mm. Se añadieron al reactor agente de transferencia de cadena (propileno), iniciadores (peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (Luperox 26) y aire) y comonomeros de manera convencional. La presión de polimerización fue de 230 MPa para todos los polímeros. La temperatura máxima de polimerización fue de 310 °C para los polímeros A y B, 285 °C para los polímeros C-G.

60

Tabla 1: Copolímeros de etileno

Nombre	Comonómero(s)			MFR ₂ , g/10min	Proveedor
	Tipo(s)	Contenido, % en peso	Contenido, % mol.		
Polímero A	VTMS	1,2	0,23	0,9	Borealis
Polímero B	VTMS	1,9	0,37	0,9	Borealis
Polímero C	BA/VTMS	4/1,2	0,90/0,24	0,9	Borealis
Polímero D	BA/VTMS	22,5/1,4	8,7/0,32	3,5	Borealis
Polímero E	BA	17	4,2	1,5	Borealis
Polímero F	MA	20	7,4	7,5	Borealis
Polímero G	HEMA	8	2,6	1,2	Borealis
Nucrel 0903HC	MAA	9	3,0	3	Du Pont
Nucrel 1202	MAA	12	4,3	1,5	Du Pont
Surlyn 9320	Iómero Zn	n.a.	n.a.	0,8	Du Pont
Surlyn 8320	Iómero Na	n.a.	n.a.	1	Du Pont
Escor 6060	AA	8,5	3,5	8	Exxon
Escorene UL00109	VA	9		0,7	Exxon
Escorene UL00119	VA	19	7,1	0,7	Exxon
Levapren 400	VA	40	18	3	Lanxess
EVAL G156B	VOH	48	36	6	Kuraray
EVAL F101A	VOH	32	23	1,6	Kuraray
AA - ácido acrílico BA - acrilato de butilo MA - acrilato de metilo MAA - ácido metacrílico HEMA - metacrilato de hidroxietilo VA - acetato de vinilo VOH - alcohol vinílico VTMS - trimetoxisilano de vinilo n.a. - no disponible					

b) Lote maestro de catalizador de reticulación CM-A

5

CM-A consta de un catalizador de reticulación (1 % en peso de dilauro de dibutilestano) y un estabilizador (2 % en peso de Irganox 1010) que se combina en un copolímero de etileno con acrilato butilo (BA) con un contenido de BA del 17 % en peso y MFR₂ = 8 g/10 min.

10 c) Resina de poliuretano (PUR)

La resina de poliuretano (PUR) utilizada en la presente invención como resina fundida para uniones de cables es Protolin 2000, disponible comercialmente en Lovink-Enertech. Es una resina fundida de dos componentes, sin relleno ni color.

15

4. Resultados

Los resultados de las pruebas de adhesión de composiciones de polietileno a la resina de poliuretano Protolin 2000 se muestran en la tabla 2 a continuación. Los ejemplos inventivos IE1 a IE3 son composiciones de polietileno que comprenden polímero(s) de polietileno que contienen grupos silano hidrolizables (A) y copolímero(s) de etileno (B).

20

Tabla 2: Adhesión de composiciones de polietileno a la resina fundida para unión de cables Protolin 2000

Ejemplo	Copolímero de etileno	Tipo(s) comonomero	Grupos activos % en peso	Grupos activos % mol.	Adhesión N/mm
IE1	Polímero G 10 % en peso Polímero B 85 % en peso CM-A 5 % en peso	HEMA/VTMS	0,8/1,7	0,26/0,33	7,2
IE2	Polímero G 15 % en peso Polímero B 80 % en peso CM-A 5 % en peso	HEMA/VTMS	1,2/1,6	0,39/0,31	9
IE3	Polímero D	MA/VTMS	22,5/1,4	8,7/0,32	>10
CE1	Polímero A	VTMS	1,2	0,23	0,1
CE2	Polímero C	BA/VTMS	4/1,2	0,9/0,24	0,4
CE3	Polímero G 5 % en peso Polímero B 90 % en peso CM-A 5 % en peso	HEMA/VTMS	7,6/1,8	0,13/0,35	0,4

Los resultados de las pruebas de adhesión de copolímero(s) de etileno (B), que pueden utilizarse para formar la capa (1) del cable de la presente invención, a resina de poliuretano Protolin 2000 se muestran en la tabla 3 a continuación.

5

Tabla 3: Adhesión de copolímeros de polietileno a la resina fundida para unión de cables Protolin 2000. RE4 y RE5 son ejemplos de referencia.

Ejemplo	Copolímero de etileno	Tipo(s) comonomero	Grupos activos % en peso	Grupos activos % mol.	Adhesión N/mm
RE4	EVAL G156B	VOH	48	36	>10
RE5	EVAL F101A	VOH	32	23	>10
IE6	Polímero G	HEMA	8	2,6	>10
IE7	Polímero F	MA	20	7,4	1,9
IE8	Polímero E	BA	17	4,2	1,0
CE4	Escorene UL00109	VA	9	3,0	<0,1
CE5	Escorene UL00119	VA	19	7,1	<0,1
CE6	Levapren 400	VA	40	18,0	<0,1
CE7	Nucrel 0903 HC	MAA	9	3,0	<0,1
CE8	Nucrel 1202	MAA	12	4,3	<0,1
CE9	Escor 6060	AA	8,5	3,5	<0,1
CE10	Surlyn 9320	lómero Zn	n.a.	Desconocido	<0,1
CE11	Surlyn 8320	lómero Na	Desconocido	Desconocido	<0,1

- 10 Los resultados presentados en las tablas 2 y 3 muestran que el vinil trimetoxi silano, el acetato de vinilo, el ácido metacrílico, el ácido acrílico y las funcionalidades de ionómero no proporcionan ninguna mejora en la adhesión hacia las resinas fundidas de PUR (CE 4-11). Por otro lado, los copolímeros de acrilato (IE3, 7 y 8) y con funcionalidad hidroxilo tienen un gran efecto positivo (RE 4 y 5) y pueden proporcionar fuerzas de adhesión que superan ampliamente 1 N/mm, es decir, cumplen con el requisito de adhesión de HD603S1.
- 15 Esto también es cierto para los copolímeros que tienen funcionalidades hidroxilo y acrilato en los mismos comonomeros (IE1, 2 y 6). También se ha demostrado que se puede alcanzar una fuerza de adhesión utilizando un polímero con funcionalidad acrilato o hidroxilo como mezcla en una poliolefina como el Polímero A que por sí mismo casi no muestra adhesión hacia la PUR (IE1).

20

REIVINDICACIONES

1. Composición de polietileno que comprende

- 5 (A) un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables, y (B) uno o más copolímeros de etileno que contienen unidades monoméricas con grupos hidroxilo y grupos (met)acrilato; en donde el componente (B) está presente en la composición en una cantidad tal que las unidades monoméricas que tienen tanto grupos hidroxilo como grupos (met)acrilato están presentes en la
10 composición en una cantidad de 0,14 % mol. o más y 7 % mol. o menos; y en donde los componentes (A) y (B) pueden estar presentes en la composición como copolímeros de etileno por separado o como un copolímero de etileno que contiene los grupos respectivos simultáneamente.
- 15 2. Composición de polietileno, según la reivindicación 1, en la que el componente (B) está presente en una cantidad de 2 % en peso o más y 35 % en peso o menos en la composición total de polietileno.
3. Cable que comprende una capa (1) que comprende una composición de polietileno, según la reivindicación 1 o 2.
20 4. Cable, según la reivindicación 3, en el que la capa (1) es una capa de piel y/o una capa de aislamiento.
5. Cable, según la reivindicación 3 o 4, en el que está presente una capa adicional adyacente a la capa (1) que comprende un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables.
25 6. Cable, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el cable es un cable de alimentación.
7. Uso de un copolímero de etileno que contiene unidades monoméricas con grupos (met)acrilato en una cantidad de más de 4 % mol. a 15 % mol. para mejorar la adhesión entre una capa de un cable que
30 comprende el copolímero de etileno y una resina de poliuretano.
8. Uso, según la reivindicación 7, en el que el copolímero de etileno contiene monómeros que tienen grupos de acrilato de metilo, etilo, propilo o butilo.
- 35 9. Uso, según la reivindicación 7 u 8, en el que el copolímero de etileno contiene además unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables.
10. Uso, según la reivindicación 9, en el que en el copolímero de etileno las unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables están presentes en una cantidad de 0,1 a 1 % mol.
40 11. Uso, según la reivindicación 9 o 10, en el que las unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables comprenden vinil trimetoxisilano, vinil bismetoxietoxisilano, vinil trietoxisilano, gamma- (met)acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma(met)acriloxipropiltriethoxisilano y/o vinil triacetoxisilano.
- 45 12. Uso, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que las unidades monoméricas con grupos silano hidrolizables comprenden vinil trimetoxisilano.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- | | |
|----------------|----------------|
| • EP 1528574 A | • US 4456704 A |
| • US 4413066 A | • US 3646155 A |
| • US 4297310 A | • US 4117195 A |
| • US 4351876 A | • WO 9517463 A |
| • US 4397981 A | • EP 1309631 A |
| • US 4446283 A | • EP 1309632 A |