



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 028**

51 Int. Cl.:
H01B 7/295 (2006.01)
C09K 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **99965500 .4**
96 Fecha de presentación : **20.12.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1149390**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.10.2001**

54 Título: **Procedimiento de producción de cables auto-extinguibles con producción de bajo nivel de humos y composiciones retardantes de llama usadas en el mismo.**

30 Prioridad: **24.12.1998 EP 98124648**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.08.2011

73 Titular/es: **PRYSMIAN S.p.A.**
Viale Sarca 222
20126 Milano, IT

72 Inventor/es: **Peruzzotti, Franco;**
Tirelli, Diego;
Liboi, Paolo y
Albizzati, Enrico

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 028 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

Procedimiento de producción de cables auto-extinguibles con producción de bajo nivel de humos y composiciones retardantes de llama usadas en el mismo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir cables, en particular cables eléctricos para transmisión de energía de baja tensión o para telecomunicaciones, teniendo estos cables propiedades auto-extinguibles y que producen un bajo nivel de humos y a las composiciones retardantes de llama usadas en el mismo.

10 En general se producen cables auto-extinguibles por extrusión por el núcleo del cable de un recubrimiento retardante de llama que consiste en una composición polimérica a las que se ha dado propiedades retardantes de llama por adición de un aditivo adecuado. Las composiciones a base de poliolefinas basadas, por ejemplo, en polietileno o copolímeros de etileno/acetato de vinilo, que contienen un haluro orgánico junto con trióxido de antimonio como aditivo retardante de llama se puede usar, por ejemplo, para este fin. Sin embargo, los aditivos retardantes de llama halogenados presentan muchas desventajas puesto que se descomponen parcialmente durante el tratamiento del polímero, dando lugar a gases halogenados que son tóxicos para los trabajadores y corroen las partes metálicas del equipo de tratamiento polimérico. Además, cuando se ponen directamente en una llama, su combustión da lugar a cantidades muy grandes de humos que contienen gases tóxicos. Se encuentran desventajas similares cuando se usa poli(cloruro de vinilo) (PVC) con trióxido de antimonio añadido como polímero de base.

15 Así, en los últimos años, se ha hecho uso de compuestos sin halógenos en la producción de cables auto-extinguibles en que se mezcla una base de polímeros, en general de tipo poliolefina, con cargas retardantes de llama inorgánicas, en general hidróxidos, óxidos hidratados o sales hidratadas de metales, en particular de aluminio o magnesio, tal como hidróxido de magnesio o alúmina trihidratada o mezclas de los mismos (véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.145.404, EE.UU. 4.673.620, EP 328.051 y EP 530.940).

Las cargas inorgánicas se pueden usar como tales o recubiertas con diversos productos hidrófobos, por ejemplo con ácidos grasos saturados o insaturados o sales de los mismos, en particular ácido oleico o ácido esteárico o los correspondientes oleatos o estearatos o con silanos o titanatos orgánicos.

25 Por ejemplo, la solicitud de patente WO 96/27885 describe una composición retardante de llama para recubrir cables eléctricos, que comprende polipropileno como matriz polimérica enriquecida con 1-20% en peso de una cera de polietileno y 100-200% en peso de hidróxido de magnesio recubierto con un producto hidrófobo, por ejemplo un alquilsilano (% en peso referido al peso del polipropileno). Se cree que este recubrimiento aumenta la compatibilidad entre la carga y la matriz polimérica y al mismo tiempo imparte propiedades hidrófobas al recubrimiento retardante de llama, evitándose así la absorción de humedad que reduciría la eficacia de las propiedades aislantes del material.

30 La solicitud de patente japonesa JP-07-161.230 (Kokai) describe composiciones poliméricas con propiedades retardantes de llama, que contienen hidróxido de magnesio natural molido de manera apropiada que ha sido tratado superficialmente con un ácido graso o una sal del mismo o con un silano o un titanato, en cantidades de entre 0,5 y 5% en peso referido al peso del hidróxido. Como se describió en esa solicitud de patente, se cree que el tratamiento superficial de la carga hace posible reducir la absorción de humedad, evitándose así que el vapor de agua liberado de la carga durante la extrusión de la composición en el cable efectúe una clase de expansión del material y un empeoramiento del aspecto de la superficie del cable así obtenido.

35 El solicitante ha observado que, en la producción de cables auto-extinguibles en que se usa una carga inorgánica como se describió anteriormente, el recubrimiento de esta carga con agentes hidrófobos, como se indica en la técnica anterior, no es suficiente para obtener un resultado satisfactorio que es reproducible en una escala industrial, en particular cuando se realiza el procedimiento para extruir la composición retardante de llama a temperaturas elevadas para aumentar la fluidez y así la procesabilidad de la composición de manera que se obtengan altas velocidades de extrusión y así alta productividad. Específicamente, el solicitante ha observado con frecuencia con cargas retardantes de llama que están o recubiertas o no recubiertas y en particular con las de origen natural (es decir, obtenidas de minerales más bien que por síntesis), la formación de una capa de recubrimiento de aspecto insatisfactorio, que presenta una superficie áspera, deslustrada. Además, en ciertos casos, se ha observado la formación de poros en el interior de la capa retardante de llama, con una consecuente reducción en las propiedades mecánicas de este recubrimiento.

40 El solicitante ha encontrado ahora que es posible obtener un cable auto-extinguible con un recubrimiento retardante de llama que está sustancialmente sin poros y que presenta una superficie externa lisa y uniforme, si se añade un agente deshidratante a la composición que comprende una base polimérica y una carga retardante de llama inorgánica. Este agente deshidratante se puede añadir a la composición retardante a la llama durante la fase de mezcla (mezclamiento) o directamente aguas arriba del extrusor.

45 En un primer aspecto, la presente invención se refiere así a un procedimiento para producir cables auto-extinguibles con producción de bajo nivel de humos, que comprende:

- 55 (a) preparar una composición retardante de llama que comprende una base polimérica y una carga retardante de llama inorgánica;

(b) extruir dicha composición retardante de llama en un conductor eléctrico, que está opcionalmente recubierta previamente con una capa aislante de manera que se obtenga una capa de recubrimiento retardante de llama;

caracterizado porque se añade un agente deshidratante a dicha composición retardante de llama.

5 Según una primera realización de la invención, el agente deshidratante se añade durante la fase (a) de preparación de la composición retardante de llama.

En una realización preferida, el agente deshidratante se añade durante la fase (a) de preparación de la composición retardante de llama después de una primera fase de mezcla a la composición a una temperatura predeterminada y durante un tiempo predeterminado de manera que se reduzca el contenido en humedad presente en la carga retardante de llama.

Según una realización más de la invención, el agente deshidratante se añade durante la fase (b) de extrusión de la composición retardante de llama.

Según un aspecto más, la presente invención se refiere a una composición retardante de llama que comprende una base polimérica y una carga retardante de llama inorgánica, caracterizada porque también comprende un agente deshidratante.

En la percepción del solicitante, el agente deshidratante ejerce su acción por absorción del agua presente en la carga retardante de llama, que se libera durante el calentamiento de la composición en la fase de extrusión. El mecanismo de absorción es preferiblemente de tipo irreversible o el agente deshidratante puede absorber el agua reversiblemente pero con una baja velocidad de liberación de la humedad a la temperatura de extrusión, de manera que se asegure la ausencia virtual de agua en el estado de vapor durante la fase de extrusión. Trabajar de esta manera evita la formación de poros en el interior del recubrimiento retardante de llama y/o el aspecto de rugosidad en su superficie. La cantidad de agua liberada aumenta a medida que aumenta la temperatura de extrusión, como resultado de lo cual las ventajas que proceden de la presencia de los agentes deshidratantes llegan a ser evidentes en particular cuando se usan temperaturas de extrusión relativamente altas, en general por encima de 180°C, preferiblemente por encima de 200°C.

Además, el solicitante ha encontrado que el efecto del agente deshidratante en el aspecto de la superficie y en las propiedades mecánicas del recubrimiento retardante de llama es evidente en particular cuando se usan cargas retardantes de llama de origen natural, por ejemplo hidróxido de magnesio obtenido moliendo minerales tales como brucita. Se cree que la razón para esto es que una carga retardante de llama de origen natural contiene grandes cantidades de humedad, mayor que las cantidades encontradas típicamente en cargas retardantes de llama sintéticas. La humedad presente puede proceder o del mineral de partida o del proceso de molienda a que se somete este mineral o se puede absorber de los alrededores.

Los agentes deshidratantes que se pueden usar son compuestos inorgánicos fácilmente disponibles que son fáciles de manipular, que no realizan adversamente el mecanismo de acción de la carga retardante de llama y que no producen productos tóxicos si se calientan a alta temperatura o se exponen a la acción directa de una llama. En particular, el agente deshidratante se puede elegir de: óxido de calcio, cloruro de calcio, alúmina anhidra, zeolitas, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de bario o mezclas de los mismos. Se prefieren en particular óxido de calcio y zeolitas o mezclas de los mismos.

La cantidad de agente deshidratante que se tiene que añadir a la composición retardante de llama se predetermina principalmente como una función de la naturaleza y eficacia de este agente y en la cantidad de agua presente en la carga retardante de llama. En general, se cree que una cantidad de agente deshidratante de entre 0,5 y 15% en peso, preferiblemente entre 1 y 10% en peso, referido al peso de la carga retardante de llama, es suficiente para asegurar un resultado satisfactorio.

Las cargas retardantes de llama que se pueden usar en general son hidróxidos, óxidos hidratados, sales o sales hidratadas de metales, en particular de calcio, aluminio o magnesio, tales como: hidróxido de magnesio, alúmina trihidratada, carbonato de magnesio hidratado, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio hidratado, carbonato de calcio y magnesio o mezclas de los mismos. Se prefiere en particular hidróxido de magnesio, puesto que se caracteriza por una temperatura de descomposición de aproximadamente 340°C y permite así que se usen altas temperaturas de extrusión. Se prefiere más en particular usar hidróxido de magnesio de origen natural, obtenido por minerales molidos basados en hidróxido de magnesio, tal como brucita, como se describe en la solicitud de patente europea WO 99/05688, presentada el 01.12.97 por el solicitante y en la publicación en la Divulgación de Investigación Nº 407 (Marzo 1.998).

En general la carga retardante de llama se usa en forma de partículas que no están tratadas o están tratadas superficialmente con ácidos grasos saturados o insaturados que contienen de 8 a 24 átomos de carbono o sales de metal de los mismos, tales como, por ejemplo: ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido láurico; estearato u oleato de magnesio o cinc. Para aumentar la compatibilidad con la matriz polimérica, la carga retardante de llama puede ser tratada superficialmente asimismo con agentes de acoplamiento adecuados,

por ejemplo silanos o titanatos orgánicos tales como viniltrietoxisilano, viniltriacetilsilano, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetra-n-butilo.

La cantidad de carga retardante de llama que se tiene que añadir está predeterminada de manera que se obtenga un cable que sea capaz de pasar los ensayos de resistencia a la llama ordinarios, por ejemplo el ensayo según los patrones IEC 332-1 e IEC 332.3 A,B,C. En general, esta cantidad está entre 10 y 90% en peso, preferiblemente entre 30 y 80% en peso, referido al peso total de la composición retardante de llama.

La base polimérica se puede elegir en general de:

poliolefinas, diversos copolímeros olefínicos, copolímeros de olefinas con ésteres etilénicamente insaturados, poliésteres, poliéteres, copolímeros de poliéter/poliéster y mezclas de los mismos.

10 Son ejemplos de tales polímeros: polietileno de alta densidad (HDPE) ($d=0,940-0,970 \text{ g/cm}^3$), polietileno de densidad media (MDPE) ($d=0,926-0,940 \text{ g/cm}^3$), polietileno de baja densidad (LDPE) ($d=0,910-0,926 \text{ g/cm}^3$); copolímeros de etileno con α -olefinas que contienen de 3 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno), en particular polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE) ($d=0,860-0,910 \text{ g/cm}^3$); polipropileno (PP); copolímeros termoplásticos de propileno con otra olefina, en particular etileno; 15 copolímeros de etileno con al menos un éster elegido de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y carboxilatos de vinilo, en que el grupo alquilo lineal o ramificado puede contener de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono, mientras el grupo carboxílico lineal o ramificado puede contener de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 5, átomos de carbono, en particular copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA); copolímeros de etileno/acrilato de etilo (EEA), copolímeros de etileno/acrilato de butilo (EBA); cauchos de etileno/ α -olefina, en particular cauchos de etileno/propileno (EPR), cauchos de etileno/propileno/dieno (EPDM); caucho natural; cauchos de butilo y mezclas de los mismos.

Los copolímeros que se prefieren en particular son los que se pueden obtener por copolimerización de etileno con al menos una α -olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono y opcionalmente con un dieno, en presencia de un catalizador de "un solo sitio", en particular un catalizador de metaloceno o un catalizador de geometría restringida. 25 Estos copolímeros se caracterizan por una densidad de entre 0,860 y 0,904 g/cm^3 , preferiblemente de 0,865 a 0,902 g/cm^3 , y por un índice de distribución de composición mayor que 45%, definiéndose dicho índice como el porcentaje en peso de las moléculas de copolímero con un contenido en α -olefina de hasta 50% del contenido molar medio total de α -olefina. Estos copolímeros tienen preferiblemente la siguiente composición de monómero 75-97% en moles, preferiblemente 90-95% en moles, de etileno; 3-25% en moles, preferiblemente 5-10% en moles, de α -olefina; 0-5% en moles, preferiblemente 0-2% en moles, de un dieno. La α -olefina se elige preferiblemente de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno. Los productos de este tipo están comercialmente disponibles bajo las denominaciones comerciales Engage® de Du Pont-Dow Elastomers y Exact® de Exxon Chemical.

Los copolímeros de etileno obtenidos por catálisis de un solo sitio se usan preferiblemente como una mezcla con un homopolímero o copolímero de propileno cristalino, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea ya mencionada N° 97121042.2, o con un homopolímero o copolímero de etileno que tiene una densidad de entre 0,905 y 0,970 g/cm^3 , preferiblemente entre 0,910 y 0,940 g/cm^3 , como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea N° 98118194.4 presentada el 25.9.98 con el nombre del solicitante o alternativamente en la patente de EE.UU. 5.707.732. En particular, la base polimérica comprende preferiblemente de 5 a 60% en peso, más preferiblemente de 10 a 45% en peso, de un homopolímero o copolímero de propileno o etileno como se definió 40 anteriormente y de 40 a 95% en peso, más preferiblemente de 55 a 90% en peso, de un copolímero de etileno obtenido por catálisis de un solo sitio, siendo los porcentajes relativos al peso total del componente o los componentes poliméricos (a) y (b).

Un agente de acoplamiento capaz de aumentar la interacción entre los grupos activos de la carga retardante de llama y las cadenas poliméricas se pueden añadir a la mezcla para mejorar la compatibilidad entre la carga retardante de llama y la matriz polimérica. Este agente de acoplamiento se puede elegir de los conocidos en la técnica, por ejemplo: los compuestos de silano saturados o los compuestos de silano que contienen al menos una insaturación etilénica; epóxidos que contienen una insaturación etilénica; ácidos monocarboxílicos o preferiblemente, ácidos dicarboxílicos con al menos una insaturación etilénica o derivados de los mismos, en particular anhídridos o ésteres.

50 Ejemplos de compuestos de silano que son adecuados para este fin son: γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, alilmetildimetoxisilano, alilmetil-dietoxisilano, metiltriethoxisilano, metiltris-(2-metoxietoxi)silano, dimetildietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltriethoxisilano, octiltriethoxisilano, isobutiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano o mezclas de los mismos.

Ejemplos de epóxidos que contienen una insaturación etilénica son: acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, monoglicidil éster de ácido itacónico, glicidil éster de ácido maleico, vinil glicidil éter o mezclas de los mismos.

Ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, que tienen al menos una insaturación etilénica o derivados de los mismos, que se pueden usar como agentes de acoplamiento son, por ejemplo: ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídridos o ésteres procedentes de

éstos o mezclas de los mismos. Se prefiere en particular anhídrido maleico.

Se pueden usar los agentes de acoplamiento como tales o preinjertados en una poliolefina, por ejemplo polietileno o copolímeros de etileno con una α -olefina, mediante una reacción radicalica (véase por ejemplo la patente EP-530.940). La cantidad de agente de acoplamiento injertado está generalmente entre 0,05 y 5 partes en peso, preferiblemente entre 0,1 y 2 partes en peso, relativa a 100 partes en peso de poliolefina. Las poliolefinas injertadas con anhídrido maleico están disponibles como productos comerciales conocidos, por ejemplo, bajo las marcas Fusabond® (Du Pont), Orevac® (Elf Atochem), Exxelor® (Exxon Chemical), Yparex® (DSM), etc.

Alternativamente, los agentes de acoplamiento de tipo carboxílico o epóxido mencionados anteriormente (por ejemplo anhídrido maleico) o los silanos con insaturación etilénica (por ejemplo viniltrimetoxisilano) se pueden añadir a la mezcla junto con un iniciador radicalico de manera que se injerte el agente de compatibilización directamente en la matriz polimérica. Se puede usar un peróxido orgánico tal como perbenzoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, por ejemplo, como iniciador. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.317.765, en la solicitud de patente japonesa JP-62-58774 o alternativamente en las solicitudes de patente europeas ya mencionadas Nos. 97121042.2 y 98118194.4.

La cantidad de agente de acoplamiento que se tiene que añadir a la mezcla puede variar principalmente dependiendo del tipo de agente de acoplamiento usado y en la cantidad de carga retardante de llama añadida y en general está entre 0,01 y 5%, preferiblemente entre 0,05 y 2% en peso relativo al peso total de la mezcla de polímeros de base.

Se pueden añadir otros componentes convencionales tales como antioxidantes, coadyuvantes de tratamiento, lubricantes, pigmentos, otras cargas a las composiciones de la presente invención.

Antioxidantes convencionales que son adecuados para este fin son, por ejemplo:

trimetildihidroquinolina polimerizada, 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butil)fenol; terra-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritrilo, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietileno o mezclas de los mismos.

Otras cargas que se pueden usar en la presente invención incluyen, por ejemplo, partículas de vidrio, fibras de vidrio, caolín calcinado, talco o mezclas de los mismos. Coadyuvantes de tratamiento añadidos normalmente a la base polimérica son, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de cinc, ácido esteárico, cera de parafina, cauchos de silicona o mezclas de los mismos.

Las composiciones retardantes de llama según la presente invención se usan preferiblemente en forma no reticulada para obtener un recubrimiento con propiedades termoplásticas que es así reciclable.

Las composiciones retardantes de llama según la presente invención se pueden preparar mezclando la base polimérica, la carga retardante de llama, el agente deshidratante y los otros aditivos que pueden estar presentes según las técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo usando un mezclador interno del tipo que contiene rotores tangenciales (Banbury) o rotores entrecruzados o en mezcladores continuos del tipo Ko-Amasador (Buss) o del tipo de doble husillo de co-rotación o contra-rotación.

Se introduce el agente deshidratante después de una primera fase de tratamiento de la composición durante la que debido al calentamiento generado por el proceso de mezcla, la carga retardante de llama pierde una cierta cantidad de la humedad absorbida. De esta manera, se evita la reducción prematura de la capacidad absorbente de agua de la carga deshidratante, requiriéndose que esta carga sea activa principalmente durante la posterior fase de extrusión. La temperatura de la composición en esta primera fase de mezcla es al menos 100°C, preferiblemente al menos 150°C, y se realiza durante un periodo de al menos 5 minutos.

Alternativamente, más bien que añadir el agente deshidratante durante la fase de preparación de la composición retardante de llama, se puede añadir durante la fase de extrusión, por ejemplo mediante el tanque extrusor.

En ambos casos, se puede añadir el agente deshidratante a la composición retardante de llama en forma dividida (gránulos, polvo), recubierta opcionalmente con agentes de dispersión y protectores, tales como microceras, ácidos grasos. Alternativamente, para mejorar su dispersión en la base polimérica, el agente deshidratante se puede usar predispersado en un material polimérico (por ejemplo, un caucho de etileno/propileno semicristalino).

Durante la fase de extrusión, las composiciones retardantes de llama así obtenidas se pueden usar para recubrir el conductor directamente, o para preparar una envoltura externa en el conductor que se ha recubierto previamente con una capa aislante. Cuando están presentes dos capas, la extrusión puede tener lugar en dos fases separadas, extruyéndose la capa interna en un primer paso y extruyéndose la capa externa en la capa externa en un segundo paso. Ventajosamente, puede tener lugar el proceso de recubrimiento en un solo paso, por ejemplo mediante la técnica de "tándem", en que se usan dos extrusores separados dispuestos en serie o alternativamente por coextrusión con un solo cabezal de extrusión.

La temperatura a la cual se extruye la composición retardante de llama puede variar dentro de un amplio intervalo y está predeterminada como una función de la velocidad de extrusión que se tiene que obtener. La velocidad de extrusión de hecho depende de la viscosidad de la composición en estado fundido y así de su temperatura. A su vez, la viscosidad depende principalmente del tipo de base polimérica y del tipo y la cantidad de carga retardante de llama usada. La temperatura de extrusión mínima para la composición en general no es menor que la temperatura de plastificación de la base polimérica mientras que la temperatura de extrusión máxima está predeterminada de manera que se evite la degradación o descomposición de la base polimérica y/o de la carga retardante de llama. Así, sobre la base del criterio ya mencionado, en el caso de composiciones retardantes de llama basadas en una mezcla de polipropileno y el criterio ya mencionado, en el caso de composiciones retardantes de llama basadas en una mezcla de polipropileno y copolímeros de etileno/ α -olefina como se describió anteriormente, en que se usa hidróxido de magnesio como carga retardante de llama, la temperatura a la que se extruye la composición retardante de llama está generalmente entre 160°C y 320°C, preferiblemente entre 200°C y 280°C.

Aunque la presente descripción se dirige principalmente a la producción de cables auto-extinguibles por extrusión, las ventajas que proceden del uso del agente deshidratante según la presente invención pueden ser evidentes en diferentes procesos de extrusión o moldeo para la producción general de artículos de caucho en que se usan cargas higroscópicas, por ejemplo cajas de unión para uniones o terminales de cables eléctricos, en particular cuando se requieren altas temperaturas de tratamiento para obtener fluidez aumentada del material que se tiene que extruir o moldear.

Algunos ejemplos de realizaciones se describirán ahora para los fines de ilustración de la presente invención más claramente, con referencia particular a lo adjuntado:

La Figura 1, que es un dibujo esquemático en sección transversal de cables eléctricos unipolares de baja tensión, auto-extinguibles, que se pueden fabricar según la presente invención.

La expresión "baja tensión" significa en general una tensión menor que 2 kV, preferiblemente menor que 1 kV.

El cable en la Fig. 1 comprende un conductor (1), una capa interna (2) que funciona como aislante eléctrico y una capa externa (3) que actúa como una cubierta protectora con propiedades retardantes de llama.

La capa interna (2) puede consistir en una composición polimérica sin halógenos, reticulada o no reticulada, con propiedades de aislamiento eléctrico, que es conocida en la técnica, elegida, por ejemplo, de: poliolefinas (homopolímeros o copolímeros de diversas olefinas) y mezclas de los mismos. Son ejemplos de tales polímeros: polietileno (PE), en particular PE de baja densidad lineal (LLDPE); polipropileno (PP); copolímeros termoplásticos de propileno/etileno; cauchos de etileno/propileno (EPR) o cauchos de etileno/propileno/dieno (EPDM); cauchos naturales; cauchos de butilo; copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA); copolímeros de etileno/acrilato de metilo (EMA); copolímeros de etileno/acrilato de etilo (EEA), copolímeros de etileno/acrilato de butilo (EBA); copolímeros de etileno/ α -olefina.

Alternativamente, un cable auto-extinguible que se puede fabricar según la presente invención puede consistir en un conductor recubierto directamente con la composición retardante de llama, sin interposición de otras capas aislantes. De esta manera, el recubrimiento retardante de llama también actúa como aislante eléctrico. Se puede añadir después externamente una capa polimérica delgada que actúa como agente anti-abrasivo, combinada opcionalmente con un pigmento adecuado para dar coloración para fines de identificación.

Preparación de las composiciones retardantes de llama

Se prepararon las composiciones retardantes de llama en un mezclador Banbury cerrado (volumen de la cámara de mezcla: 1.200 cm³) cargado con un nivel volumétrico del 95%. Se realizó el mezclamiento en dos fases. En la primera fase, se mezclaron juntos los componentes del compuesto, con excepción del agente deshidratante, hasta que se alcanzó una temperatura de aproximadamente 200°C, de manera que se asegurara buena dispersión de los componentes y se redujera la cantidad de humedad presente en la carga. Después se añadió el agente deshidratante, mientras se mantenía la temperatura de mezcla a aproximadamente 200°C.

Propiedades mecánicas

Se produjeron cables auto-extinguibles por extrusión de las composiciones preparadas como se describió anteriormente en un hilo de cobre rojo (sección transversal 2,5 mm²) en un extrusor con un cilindro de 120 mm de diámetro y con un hilo de cobre rojo (sección transversal 2,5 mm²) en un extrusor con un cilindro de 120 mm de diámetro y con una longitud igual a 25 diámetros (espesor final de la capa retardante de llama: 0,8 mm). La temperatura de la composición en el extrusor se mantuvo a aproximadamente 250°C, con una velocidad de extrusión de 900 m/min.

Los recubrimientos retardantes de llama así obtenidos se sometieron a ensayos de resistencia a la tracción mecánica según CEI patrón 20-34 § 5.1. Los resultados se dan en la Tabla 1, como el valor promedio obtenido sobre cinco muestras tomadas aleatoriamente de cada cable producido. Todos los cables producidos pasaron el ensayo de resistencia a la llama según el patrón IEC 332-1, que consiste en someter una muestra de 60 cm de largo, colocada

verticalmente, a la acción directa de una llama de quemador Bunsen aplicada durante 1 min a un ángulo de 45° referido a la muestra.

TABLA 1

Ejemplo	1	2	3	4 (*)	5	6 (*)
Engage® 8003	85	85	85	85	85	85
Moplen® EP1X35HF	15	15	15	15	15	15
Hydrofy® G 1.5	210	210	210	210	--	--
Hydrofy® G 1.5S	--	--	--	--	210	210
Peroximon® DC40	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Silquest® A-172	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Irganox® 1010	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Irganox® MD1024	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Kezadol® GR	2	6	10	--	6	--
Propiedades mecánicas en cable extruido a 900 m/min						
Carga de rotura (MPa)	14,0	13,8	12,2	14,2	13,5	13,0
Elongación a la rotura (%)	122	140	159	90	157	105
(*) comparativo						

5 Engage® 8003 – copolímero de etileno/1-octeno obtenido por catálisis de metaloceno:

relación en peso de etileno/1-octeno = 82/18 (5,5% en moles de 1-octeno); $d = 0,885 \text{ g/cm}^3$; IFF = 1,0 g/10'; CDI > 70 %; $AH_{2f} = 55,6 \text{ J/g}$;

Moplen® EP1X35HF – copolímero de propileno/etileno cristalino aleatorio:

10 $d = 0,900 \text{ g/cm}^3$; IFF = 9,0 g/10'; $T_{2f} = 154 \text{ °C}$; $AH_{2f} = 90,6 \text{ J/g}$; Hydroxy® G 1.5 – hidróxido de magnesio natural, obtenido mediante brucita molida, no tratada superficialmente (compañía SIMA) con superficie específica: $10,4 \text{ m}^2/\text{g}$;

Hydrofy® G 1.5S – hidróxido de magnesio natural, obtenido mediante brucita molida, tratada superficialmente con ácido esteárico (compañía SIMA) con área específica: $10,4 \text{ m}^2/\text{g}$;

Silquest® A-172 – agente de acoplamiento:

15 viniltris(2-metoxietoxi)silano (VTMOEO);

Peroximon® DC40 – iniciador peroxídico: peróxido de dicumilo; Irganox® 1010 - antioxidante:

pentaeritril tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato] (Ciba-Geigy);

20 Irganox® MD1024 – desactivador de metal: 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoíl)hidrazina (Ciba-Geigy) ; Kezadol® GR – óxido de calcio predispersado en caucho EPR semicristalino (80% en peso de CaO), en forma de gránulos con diámetro medio 6-7 μm (compañía Kettlitz).

25 Los resultados dados en la Tabla 1 demuestran claramente que en los cables producidos en presencia de óxido de cálcico, el recubrimiento retardante de llama presenta excelentes propiedades mecánicas. Por contraste, los cables comparativos, producidos sin agente deshidratante, muestran propiedades mecánicas insatisfactorias y no son capaces de pasar las especificaciones requeridas para cables de este tipo (normalmente una carga de rotura mayor que 12,5 MPa y una elongación a la rotura mayor que 125%). Bajo inspección visual, los cables comparativos muestran una superficie deslustrada con la presencia de microporos en el interior del recubrimiento retardante de llama, estando estos defectos completamente ausentes de los cables producidos según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un cable auto-extinguible con producción de bajo nivel de humo que comprende:
- (a) preparar una composición retardante de llama que comprende una base polimérica, una carga retardante de llama inorgánica y un agente deshidratante;
- 5 (b) extruir dicha composición retardante de llama sobre un conductor eléctrico, que está opcionalmente recubierto previamente con una capa aislante, de manera que se obtenga un recubrimiento retardante de llama;
- caracterizado porque** preparar la composición retardante de llama comprende:
- 10 mezclar la base polimérica con la carga retardante de llama inorgánica a una temperatura predeterminada y durante un tiempo predeterminado, de manera que se reduzca la humedad **contenida en la carga retardante de llama y después**, añadir el agente deshidratante a la mezcla resultante.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente deshidratante se añade durante la fase (a) de preparación de la composición retardante de llama.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se añade el agente deshidratante durante la fase (b) de extrusión de la composición retardante de llama.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la base polimérica se mezcla con la carga retardante de llama inorgánica a una temperatura de al menos 100°C durante un tiempo de al menos 5 minutos.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente deshidratante se añade a la composición retardante de llama en forma dividida.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la gente deshidratante se añade a la composición retardante de llama después de ser dispersada primero en un material polimérico.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición retardante de llama se extruye a una temperatura predeterminada dependiendo de la velocidad de extrusión a obtener.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la composición retardante de llama se extruye a una temperatura de entre 160°C y 320°C.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la composición retardante de llama se extruye a una temperatura de entre 200°C y 280°C.
- 30 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente deshidratante se elige entre:
- óxido de calcio, cloruro de calcio, alúmina anhidra, zeolitas, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de bario o mezclas de los mismos.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el agente deshidratante se elige entre: óxido de calcio y zeolitas o mezclas de los mismos.
- 35 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente deshidratante se añade a la composición retardante de llama en una cantidad de entre 0,5 y 15% en peso referente al peso de la carga retardante de llama.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el agente deshidratante se añade a la composición retardante de llama en una cantidad entre 1 y 10% en peso referente al peso de la carga retardante de llama.
- 40 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga retardante de llama se elige de: hidróxidos, óxidos hidratados, sales o sales hidratadas de metales.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la carga retardante de llama se elige de: hidróxido de magnesio, alúmina trihidratada, carbonato de magnesio hidratado, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio hidratado, carbonato de calcio y magnesio o mezclas de los mismos.
- 45 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la carga retardante de llama es hidróxido de magnesio.
17. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la carga retardante de llama es hidróxido de magnesio de origen natural.

18. Composición retardante de llama que comprende:

(a) un copolímero de etileno con al menos una α -olefina que contiene de 3 a 12 átomos de carbono y opcionalmente con un dieno, con una densidad de entre 0,860 y 0,904 g/cm³ y un índice de distribución de la composición mayor que 45%, definiéndose dicho índice como porcentaje en peso de las moléculas de copolímero con un contenido en α -olefina de hasta 50% del contenido molar medio total de α -olefina;

(b) hidróxido de magnesio natural;

(c) un agente deshidratante.

19. Composición según la reivindicación 18, en la que el agente deshidratante se elige de: óxido de calcio, cloruro de calcio, alúmina anhidra, zeolitas, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de bario o mezclas de los mismos.

20. Composición según la reivindicación 19, en la que el agente deshidratante se elige de: óxido de calcio y zeolitas o mezclas de los mismos.

21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en la que el agente deshidratante está presente en una cantidad de entre 0,5 y 15% en peso referido al peso de la carga retardante de llama.

22. Composición según la reivindicación 21, en la que el agente deshidratante está presente en una cantidad de entre 1 y 10% en peso referido al peso de la carga retardante de llama.

23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en la que el copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina y opcionalmente con un dieno, se obtiene por un catalizador de un solo sitio.

24. Composición según la reivindicación 23, en la que el copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina y opcionalmente con un dieno, se obtiene por un catalizador de metaloceno.

25. Composición según la reivindicación 23, en la que el copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina y opcionalmente con un dieno, se obtiene por un catalizador de geometría restringida.

26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25, que comprende además un homopolímero o copolímero de propileno cristalino.

27. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25, que comprende además un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad de entre 0,905 y 0,970 g/cm³.

28. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 27, que comprende además un agente de acoplamiento para mejorar la compatibilidad entre la carga retardante de llama y la base polimérica.

29. Composición según la reivindicación 28, en la que el agente de acoplamiento se elige de: compuestos de silano saturado; compuestos de silano saturados que contienen al menos una insaturación etilénica; epóxidos que contienen una insaturación etilénica; ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos y derivados de los mismos con al menos una insaturación etilénica.

30. Procedimiento para producir una composición retardante de llama, que comprende:

mezclar una base polimérica con una carga retardante de llama inorgánica a una temperatura predeterminada y durante un tiempo predeterminado de manera que se reduzca la humedad contenida en la carga retardante de llama y después añadir un agente deshidratante a la mezcla resultante.

31. Procedimiento según la reivindicación 30, en el que la base polimérica se mezcla con la carga retardante de llama inorgánica a una temperatura de al menos 100°C durante un tiempo de al menos 5 minutos.

32. Cable que comprende un conductor y al menos una capa de recubrimiento retardante de llama, **caracterizado porque** al menos dicha capa de recubrimiento retardante de llama comprende una composición según una cualquiera de las reivindicaciones de 18 a 29.