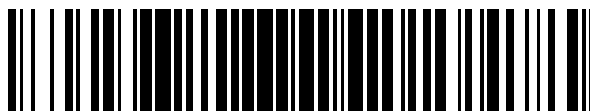


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 779**

51 Int. Cl.:
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)
H01B 7/295 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09007697 .7**
96 Fecha de presentación: **10.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2275477**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2011**

54 Título: **Composición polimérica retardadora de llama que comprende un copolímero de etileno con unidades de anhídrido maleico como agente de acoplamiento**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.03.2012

73 Titular/es:
Borealis AG
IZD Tower Wagramerstraße 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
Jungvist, Jonas y
Loyens, Wendy

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

ES 2 377 779 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 polimérica retardadora de llama que comprende un copolímero de etileno con unidades de anhídrido maleico como agente de acoplamiento

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica retardadora de llama que comprende un copolímero de etileno con unidades de anhídrido maleico como agente de acoplamiento, un artículo que comprende dicha composición polimérica retardadora de llama y el uso de dicho agente de acoplamiento para la producción de un alambre o cable con retardo de llama mejorado.

10 Para mejorar el retardo de llama de polímeros, se conocen varios planteamientos en la técnica. Primero, es conocido incluir compuestos que contienen haluros en el polímero. Sin embargo, estos materiales tienen la desventaja de que tras quemarse se liberan gases peligrosos y corrosivos como haluros de hidrógeno. Esta también es una desventaja de la composición polimérica retardadora de llama basada en PVC.

15 En un planteamiento adicional, las composiciones retardadoras de llama incluyen cantidades relativamente grandes, típicamente del 50 al 60% en peso, de rellenos inorgánicos, tales como por ejemplo, compuestos hidratados e hidroxí, que durante la quema se descomponen endotérmicamente y liberan gases inertes a temperaturas en el intervalo de 200 a 600°C. Tales rellenos inorgánicos, por ejemplo, incluyen $Al(OH)_3$ y $Mg(OH)_2$. Sin embargo, estos materiales retardadores de llama padecen deterioro de procesabilidad y propiedades mecánicas de la composición polimérica debido a la alta cantidad de relleno.

20 Un tercer planteamiento como se divulga, por ejemplo, en el documento EP 0 393 959 usa un líquido o goma de silicona en una composición junto con un polímero orgánico que comprende un acrilato o acetato y un relleno inorgánico que ni es un hidróxido ni un compuesto sustancialmente hidratado. El retardo de llama de tales composiciones se basa en los efectos sinérgicos entre estos tres componentes que en caso de quemarse produce la formación de una capa carbonizada física y firmemente estable que protege al polímero de quemarse más. Los compuestos basados en tales composiciones muestran buen retardo de llama en el método de prueba del índice de oxígeno limitante (LOI) según ISO 4589-A-IV. Los cables recubiertos y los cables conductos (no recubiertos) mayores también satisfacen pruebas de cables específicas, como por ejemplo, la prueba de quemado de alambre único según IEC 332-1. Sin embargo, los cables y alambres basados en tales composiciones tienen dificultades en satisfacer los requisitos de un conjunto de pruebas, por ejemplo la prueba FIPEC según prEN 50399:2007. Por tanto, el retardo de llama de tales composiciones aún se puede mejorar.

25 Es por tanto un objeto de la presente invención superar los inconvenientes de la técnica anterior y proporcionar una composición polimérica retardadora de llama rentable que muestre una combinación de buen retardo de llama, es decir que pase la prueba FIPEC según prEN 50399:2007, buena procesabilidad, tal como extrudabilidad, y buenas propiedades mecánicas, tales como propiedades de tracción así como buena economía.

30 Se ha encontrado sorprendentemente que el objeto de la presente invención se puede alcanzar añadiendo un copolímero de etileno que comprende al menos el 0,6% en peso de unidades de anhídrido maleico como agente de acoplamiento a una composición polimérica retardadora de llama que comprende un hidróxido de aluminio no recubierto más rentable como material de relleno. La unidades de anhídrido maleico polares en el copolímero de etileno aseguran la compatibilidad entre la resina base polimérica y el material de relleno inorgánico no recubierto y por tanto mejoran la distribución de la última en la composición final.

35 Por tanto, la invención se refiere a una composición polimérica retardadora de llama que comprende

- 50 (A) un copolímero de etileno que comprende unidades comonoméricas de acrilato de alquilo
 (B) hidróxido de aluminio no recubierto como relleno inorgánico, y
 (C) un copolímero de etileno que comprende unidades de anhídrido maleico en una cantidad del 0,6 al 5% en peso.

55 La composición polimérica retardadora de llama según la invención preferiblemente satisface los requisitos de clase D, más preferiblemente de clase C e incluso más preferiblemente de clase B2 de la prueba FIPEC según prEN 50399:2007 cuando se usa como una capa en un cable y además muestra buena procesabilidad, tal como extrudabilidad, y buenas propiedades mecánicas, tal como buenas propiedades de tracción. La clasificación de fuego se hace según la tabla de clasificación publicada en el Boletín Oficial de la Unión Europea, publicado el 04/11/2006: Decisión de la Comisión del 27 de octubre de 2006 que corrige la Decisión 2000/147/EC que implementa la Directiva del Consejo 89/106/EEC con respecto a la clasificación de los resultados de reacción frente al fuego de productos de construcción.

60 Preferiblemente, la composición está libre de compuestos que contienen halógenos y fósforo como ayudas de retardo de llama, es decir, tales componentes, si acaso, están presentes en la composición en una cantidad por debajo de 3000 ppm.

Más preferiblemente, la composición está totalmente libre de compuestos que contienen halógeno. Sin embargo, especialmente compuestos que contienen fósforo pueden estar presentes en la composición como estabilizantes, habitualmente en una cantidad por debajo de 2000 ppm, más preferiblemente por debajo de 1000 ppm.

5 En la composición, los componentes (A), (B), (C) y opcionalmente (D) como se describe posteriormente pueden consistir en un único compuesto químico o una mezcla de compuestos del tipo requerido.

10 Se prefiere que los componentes poliméricos (A), (B) y opcionalmente (D) de la composición retardadora de llama sean diferentes entre sí. "Ser diferente" significa que los dos (o tres) polímeros se diferencian en al menos una propiedad.

Además, en donde en el presente documento se usa el término "poliolefina" (o "polietileno") se quiere decir tanto homo- como copolímeros de olefina (u homo- o copolímeros de etileno).

15 El término "copolímero" como se usa en el presente documento se pretende que incluya los copolímeros producidos por copolimerización o por injerto de monómeros en un esqueleto polimérico.

20 La composición polimérica retardadora de llama inventiva comprende un copolímero de etileno que comprende unidades de anhídrido maleico en una cantidad del 0,6 al 5% en peso.

La cantidad de unidades de anhídrido maleico en el copolímero de etileno (C) se pretende que se refiera a la cantidad de unidades de anhídrido maleico monomérico que forma parte del copolímero (C). Esas unidades de anhídrido maleico se pueden incorporar en el copolímero de etileno (C) por medio de copolimerización o injerto.

25 Preferiblemente, la cantidad de unidades de anhídrido maleico en el componente (C) es desde el 0,6 al 4% en peso, más preferiblemente desde el 0,7 hasta el 3,5% en peso.

30 Se prefiere que el componente (C) esté presente en la composición polimérica retardadora de llama en una cantidad de hasta el 15% en peso, más preferiblemente en una cantidad del 1 al 10% en peso y lo más preferiblemente en una cantidad del 2,0 al 7,5% en peso de la composición total.

El componente (C) preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR (190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 10 g/10 min, más preferiblemente de 0,5 a 8 g/10 min y lo más preferiblemente de 1,0 a 7 g/10 min.

35 Además, el componente (C) preferiblemente tiene una densidad de no más de 960 kg/m³, más preferiblemente de 910 a 955 kg/m³ y aún más preferiblemente de 920 a 940 kg/m³ y lo más preferiblemente de 925 a 935 kg/m³.

40 El componente (C) se puede producir por medio de copolimerización de etileno y unidades de anhídrido maleico, y opcionalmente unidades de comonomero adicionales o por injerto de las unidades de anhídrido maleico en un esqueleto de homo- o copolímero de etileno.

45 En una forma de realización, las unidades de anhídrido maleico se injertan en un esqueleto de homo- o copolímero de etileno. Los homo- o copolímeros de etileno adecuados incluyen polietileno de baja densidad, polietileno de densidad baja lineal, media o alta y polietileno de densidad muy baja. Se prefieren polietileno de densidad baja lineal y polietileno de densidad alta y principalmente preferido es el polietileno de baja densidad lineal.

50 En esta forma de realización, el copolímero de etileno injertado con anhídrido maleico preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR (190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 5,0 g/10 min, más preferiblemente de 0,5 a 4,0 g/10 min y lo más preferiblemente de 1,0 a 2,5 g/10 min.

En otra forma de realización, el componente (C) se produce por copolimerización de etileno y unidades de anhídrido maleico y opcionalmente unidades de comonomero adicionales.

55 Además de etileno y anhídrido maleico el copolímero de etileno copolimerizado de esta forma de realización puede comprender además comonomeros adicionales en una cantidad de hasta el 30% en peso, más preferiblemente en una cantidad del 5 al 25% en peso. Estos comonomeros se pueden seleccionar de, pero no están limitados a alfa-olefinas de C₃ a C₂₀, (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₆, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos y acetatos de vinilo.

60 El copolímero de etileno copolimerizado preferiblemente tiene un índice de fluidez MFR₂ (190°C, 2,16 kg) de 0,5 a 10,0 g/10 min, más preferiblemente de 1,0 a 9,0 g/10 min y lo más preferiblemente de 3,0 a 8,0 g/10 min.

La composición polimérica retardadora de llama inventiva comprende un copolímero de etileno polar que comprende unidades comonoméricas de acrilato de alquilo.

65 Preferiblemente, los acrilatos de alquilo se seleccionan de acrilatos de alquilo de C₁ a C₆, más preferiblemente los acrilatos de alquilo se seleccionan de acrilatos de alquilo de C₁ a C₄ y lo más preferiblemente los acrilatos de alquilo

son comonómeros de acrilato de metilo y lo más preferiblemente, el componente (A) es un copolímero de metacrilato de etileno.

5 Preferiblemente, el componente (A) tiene un contenido de acrilato de alquilo desde el 10 hasta el 40% en peso, más preferiblemente desde el 15 hasta el 35% en peso y lo más preferiblemente desde el 20 hasta el 30% en peso.

10 Además de comonómeros de acrilato de alquilo el componente (A) puede comprender además comonómeros adicionales. Estos comonómeros se pueden seleccionar de, pero no están limitados a alfa-olefinas de C₃ a C₂₀, metacrilatos de alquilo de C₁ a C₆, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos y acetatos de vinilo. El componente (A) también puede contener estructuras ionoméricas (como por ejemplo, de tipo Surllyn de DuPont).

Además del etileno y los comonómeros definidos, los copolímeros también pueden contener monómeros adicionales.

15 Preferiblemente, el componente (A) es un copolímero de etileno que comprende no más del 5% en peso de comonómeros diferentes de acrilatos de alquilo, más preferiblemente no más del 2,5% en peso de comonómeros diferentes de acrilatos de alquilo, incluso más preferiblemente no más del 1,0% en peso de comonómeros diferentes de acrilatos de alquilo y lo más preferiblemente no más del 0,5% en peso de comonómeros diferentes de acrilatos de alquilo.

20 En la composición de la invención, preferiblemente la cantidad de componente (A) es desde el 10 hasta el 50% en peso de la composición polimérica total, más preferiblemente es desde el 15 hasta el 40% en peso de la composición polimérica total y lo más preferiblemente es desde el 25 hasta el 35% en peso de la composición polimérica total.

25 Preferiblemente el componente (A) tiene una densidad de al menos 940 kg/m³, más preferiblemente de 942 a 960 kg/m³.

30 La composición polimérica retardadora de llama inventiva comprende hidróxido de aluminio no recubierto como material de relleno inorgánico.

35 Preferiblemente, el hidróxido de aluminio usado en el componente (B) tiene un área de superficie específica (BET) de 3,0 m²/g o mayor, más preferiblemente de 3,5 m²/g o mayor, incluso más preferiblemente de 3,8 m²/g o mayor y lo más preferiblemente de 4,0 m²/g o mayor.

40 Además, preferiblemente la cantidad del componente (B) es desde el 40 hasta el 70% en peso de la composición polimérica total, más preferiblemente desde el 50 hasta el 70% en peso de la composición polimérica total, incluso más preferiblemente desde el 55 hasta el 65% en peso de la composición polimérica total y lo más preferiblemente desde el 57 hasta el 63% en peso de la composición polimérica total.

La composición polimérica retardadora de llama puede comprender además opcionalmente

45 (D) un polímero seleccionado del grupo de poliolefinas, poliésteres, poliéteres, poliuretanos, polímeros elastoméricos y polímeros entrecruzables con silano o mezclas de los mismos en una cantidad total de hasta el 25% en peso de la composición polimérica total.

50 Preferiblemente, el componente (D) está presente en una cantidad del 2,0 al 20% en peso, más preferiblemente el componente (D) está presente en una cantidad del 3,0 al 18% en peso, incluso más preferiblemente el componente (D) está presente en una cantidad del 5,0 al 15% en peso y lo más preferiblemente el componente (D) está presente en una cantidad del 8,0 al 12% en peso de la composición polimérica total.

55 Las poliolefinas comprendidas en el componente (D) pueden ser homopolímeros o copolímeros de etileno, propileno y buteno y polímeros de butadieno o isopreno. Los homopolímeros o copolímeros de etileno adecuados incluyen polietileno de baja densidad, polietileno densidad baja lineal, media o alta y polietileno de densidad muy baja.

Los polímeros elastoméricos comprendidos en el componente (D) pueden ser caucho de etileno/propileno (EPR), cauchos de monómeros de etileno/propilendieno (EPDN), caucho elastómero termoplástico (TPE) y caucho de butadieno acrilonitrilo (NBR).

60 También pueden estar comprendidos en el componente (D) polímeros entrecruzables con silano, es decir, polímeros preparados usando monómeros de silano insaturado que tienen grupos hidrolizables capaces de entrecruzamiento por hidrólisis y condensación para formar grupos silanol en presencia de agua y, opcionalmente, un catalizador de condensación de silanol.

Preferiblemente, el componente (D) es un homopolímero de etileno, más preferiblemente el componente (D) es un homopolímero de etileno de alta densidad con una densidad de 944 kg/m^3 o más, más preferiblemente 950 kg/m^3 o más y lo más preferiblemente 955 kg/m^3 o más.

5 Además de los componentes descritos anteriormente, las composiciones inventivas también pueden contener aditivos convencionales adicionales tales como, por ejemplo, antioxidantes o estabilizantes de UV en pequeñas cantidades. Dichos aditivos están habitualmente presentes en una cantidad de no más del 5,0% en peso, preferiblemente no más del 3,0% en peso y más preferiblemente no más del 1,0% en peso.

10 La composición polimérica retardadora de llama según la invención se puede preparar mezclando los componentes usando cualquier medio adecuado tal como un aparato de composición o mezcla convencional, por ejemplo, una mezcladora Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos o un extrusor de doble husillo, una comezcladora Buss, etc.

15 En general, la composición se preparará mezclando los componentes a una temperatura que sea lo suficientemente alta para ablandar y plastificar el polímero orgánico, típicamente a una temperatura en el intervalo de 120 a 200°C.

La composición polimérica retardadora de llama de la presente invención muestra buenas propiedades mecánicas.

20 Preferiblemente, la composición polimérica retardadora de llama tiene una resistencia a la tracción de al menos 7 MPa, más preferiblemente de al menos 9 MPa y lo más preferiblemente de al menos 11 MPa, medida según ISO 527-2.

25 Además, la composición polimérica retardadora de llama preferiblemente muestra una elongación en la rotura de al menos el 120%, más preferiblemente de al menos el 140% y lo más preferiblemente de al menos el 160%, medida según ISO 527-2.

30 Además, la composición polimérica retardadora de llama de la presente invención muestra buen retardo de llama en la prueba LOI según ISO 4589-2 al tener preferiblemente un valor mayor del 28%, más preferiblemente mayor del 30%.

Las composiciones retardadoras de llama según la presente invención se pueden usar en muchas y diversas aplicaciones y productos. Las composiciones se pueden, por ejemplo, moldear, extruir o formar de otra manera en moldes, láminas y fibras.

35 Un uso particularmente preferido de las composiciones retardadoras de llama es para la fabricación de alambre y cables. Las composiciones se pueden extruir alrededor de un alambre o un cable para formar una capa aislante o envolvente o se pueden usar como compuestos de relleno.

40 Por tanto, la presente invención se refiere también a un artículo que comprende la composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las formas de realización descritas anteriormente. Preferiblemente, el artículo inventivo es un alambre o cable, que comprende una capa como ha descrito anteriormente hecha de la composición polimérica retardadora de llama inventiva.

45 Además, la presente invención se refiere al uso de la composición polimérica retardadora de llama inventiva para producir tal capa en un alambre o cable.

50 Además, la presente invención se refiere al uso de un copolímero de etileno que comprende unidades de anhídrido maleico, para producir un alambre o cable que satisface los requisitos de clase D, más preferiblemente de clase C e incluso más preferiblemente de clase B₂ de la prueba FIPEC según prEN 50399:2007.

Preferiblemente, el copolímero de etileno que comprende unidades de anhídrido maleico es ese según cualquier forma de realización del componente (C) de la composición polimérica retardadora de llama como se ha descrito anteriormente.

55 El cable puede ser un cable eléctrico, tal como un cable de tensión extra alta, de alta tensión, de media tensión o de baja tensión, o un cable de telecomunicación.

60 En la presente invención, el retardo de llama del cable se determina según la clase de fuego europea de cables, también llamado proyecto europeo "FIPEC". El cable se prueba en escenarios de "vida real". Hay dos escenarios distintos, un escenario vertical y uno horizontal. Se puede encontrar una descripción de estos escenarios de pruebas en "Fire performance of electric Cables - New test methods and measurement techniques", informe final de la Comisión Europea (SMT4-CT96-2059), ISBN 0953231259.

65 Los cables se clasifican en diferentes clases (según la tabla de clasificación publicada en el Boletín Oficial de la Unión Europea, publicado el 04/11/2006: Decisión de la Comisión del 27 de octubre de 2006 que corrige la Decisión

2000/147/EC que implementa la Directiva del Consejo 89/106/EEC con respecto a la clasificación de los resultados de reacción frente al fuego de productos de construcción), que son:

Clase A: la clase A se refiere a los criterios para la clase A1 para recubrimientos.

Clase B: la clase B caracteriza a todos los productos que muestran una propagación de la llama no continua ni en el escenario de referencia horizontal ni en el escenario de referencia vertical para cualquier fuente de ignición de 40-100-300 kW. También deben mostrar velocidad de liberación de calor (HRR) limitada. Esto también aplica para la exposición de prueba de 30 kW en el escenario 2 de FIPEC₂₀ así como para la exposición de la prueba de 20 kW (menos severa) en el escenario 1 de FIPEC₂₀.

Clase C: la clase C caracteriza a todos los productos que muestran una propagación de la llama no continua cuando se exponen a una fuente de ignición de 40 a 100 kW en el escenario de referencia horizontal y una propagación de la llama no continua, una velocidad de crecimiento del fuego (FIGRA) limitada y una HRR limitada cuando se exponen al procedimiento de prueba de 20 kW, escenario 1 de FIPEC₂₀.

Clase D: la clase D caracteriza a todos los productos que muestran un rendimiento al fuego mejor que el polietileno no tratado con retardador de llama ordinario y un rendimiento aproximadamente como madera cuando se prueban en los escenarios de referencia. Cuando se prueban en el escenario 1 de FIPEC₂₀ los productos muestran una propagación de la llama continua, una FIGRA moderada y una HRR moderada.

Clase E: la clase E caracteriza a todos los productos que muestran una propagación de la llama no continua cuando un único cable se expone verticalmente a una fuente de ignición de 1 kW. Se usa la prueba de la llama pequeña ya propuesta por la industria (EN 60332-1-2).

En la presente invención, se prefiere que el cable que comprende la composición polimérica retardadora de llama inventiva satisfaga los requisitos de la clase D, incluso más preferido es que el cable satisfaga los requisitos de la clase C o incluso más preferido de la clase B₂.

El cable preferiblemente tiene un índice de velocidad de crecimiento de fuego (FIGRA) igual a o menor de 150 W/s, más preferiblemente de menos de 135 W/s, lo más preferiblemente de menos de 100 W/s, medida según el escenario 1 de FIPEC₂₀.

La velocidad de liberación de calor pico (PHRR) preferiblemente es igual a o menor de 150 kW, más preferiblemente de menos de 140 kW, lo más preferiblemente de menos de 100 kW, medida según el escenario 1 de FIPEC₂₀.

También se prefiere que la liberación total de calor (THR_{1200s}) sea igual a o menor de 70 MJ, más preferido menos de 60 MJ, lo más preferido menor de 50 MJ, medida según el escenario 1 de FIPEC₂₀.

Además, la propagación de la llama (FS) es preferiblemente menor de 2 m, lo más preferiblemente menor de 1,75 m, medida según el escenario 1 de FIPEC₂₀.

Los cables se pueden producir por cualquier método conocido en la técnica. Lo más comúnmente los conductores aislados se producen por separado ya que se necesita enrollarlos (en general los cables consisten en muchos, lo más comúnmente 3, conductores aislados, en donde las capas aislantes tienen diferentes colores). Los conductores aislados se enrollan juntos en un paso de producción separado. Las partes enrolladas se recubren luego por una capa de relleno extruida, que comúnmente se recubre directamente con la envuelta extruida. También podría suceder que esto se haga en dos pasos, probablemente debido a que el productor carece de equipo moderno. Para evitar que el relleno se pegue a las capas que lo rodean con frecuencia se "espolvorea" talco sobre los conductores aislados y capas de relleno justo antes del paso de extrusión del relleno y la envuelta.

El cable preferiblemente es un cable de baja tensión, usado como, por ejemplo, control o un cable de telecomunicación.

La presente invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

1. Métodos de medida

a) Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez, y por tanto de la procesabilidad, del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR₂ de polietileno se determina a una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 kg.

b) Densidad

La densidad se mide según ISO 1183 en muestras moldeadas por compresión.

5 c) Contenido de comonomeros

El contenido de comonomero (% en peso) se determinó de una manera conocida basada en la determinación de espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-RMN. Todos los métodos de FTIR se corrieron por FTIR un Perkin Elmer 200, 1 barrido, resolución 4 cm⁻¹. El pico para el comonomero se comparó con el pico de polietileno (por ejemplo, el pico para acrilato de butilo a 3450 cm⁻¹ se comparó con el pico de polietileno a 2020 cm⁻¹ y el pico para silano a 945 se comparó con el pico de polietileno a 2665 cm⁻¹. La calibración con ¹³C-RMN se realiza de una manera convencional que está bien documentada en la bibliografía. Tales calibraciones son evidentes para el experto en la materia. Como una referencia para la calibración se hace referencia a Haslam J, Willis HA, Squirrel DC., "Identification and analysis of plastics", 2ª Edición, Londres, Iliffe Books, 1972. El % en peso se convirtió a % molar mediante cálculo.

El contenido de unidades de comonomero polar también se puede analizar por RMN, lo que da resultados correspondientes como contenido de comonomero (RMN). El contenido de comonomero se determinó usando ¹³C-RMN. Los espectros de ¹³C-RMN se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130°C a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 p/p).

Un método alternativo para determinar el contenido de comonomero (por ejemplo anhídrido maleico, silano y unidades de comonomero polar) es usar un método de RMN que daría iguales resultados al método de rayos X y FTIR anterior, es decir, los resultados serían comparables para los fines de la invención.

25 d) Área de superficie específica (BET) de hidróxido de aluminio

El área de superficie específica (BET) de hidróxido de aluminio se determinó según ISO 9277.

30 e) Determinación de índice de oxígeno limitado (LOI)

El LOI se determinó usando una unidad de inflamabilidad terminada mediante la norma de EE UU ASTM D 2863-9 y la ISO 4589-2. Los resultados del LOI se basan en aproximadamente 3 muestras de prueba de dimensiones "150 x 6 mm". Estas se obtienen de una placa de 3 mm de espesor presionada en una prensa Collins (baja presión (20 baros) a 10°C durante un minuto seguido por alta presión (300 baros) durante cinco minutos a la misma temperatura). La velocidad de enfriamiento fue 10°C/minuto a alta presión.

El LOI es una medida de la concentración mínima de oxígeno de una mezcla O₂/N₂ requerida para sostener la combustión durante un mínimo de 3 minutos o no propagar más de 5 cm desde la parte superior de la muestra de prueba. El LOI es una medida de la facilidad de extinción.

f) Escenario 1 de FIPEC₂₀

Los cables se probaron según las especificaciones de prueba prEN50399:2007-2-1 (escenario 1 de FIPEC₂₀). El montaje del cable se determinó por el diámetro global del cable. La escalera de cable montado se expuso al quemador de 20 kW durante 20 minutos como se especifica. En esta prueba la velocidad de crecimiento del fuego (FIGRA), la velocidad de liberación de calor pico (PHRR), la liberación total de calor (THR) y la propagación de la llama (FS) se determinaron como se define en prEN50399.

La clasificación de fuego se hace según la tabla de clasificación publicada en el Boletín Oficial de la Unión Europea, publicado el 04/11/2006: Decisión de la Comisión del 27 de octubre de 2006 que corrige la Decisión 2000/147/EC que implementa la Directiva del Consejo 89/106/EEC con respecto a la clasificación de los resultados de reacción frente al fuego de productos de construcción).

55 g) Propiedades de tracción

Las propiedades de tracción (resistencia a la tracción y elongación en la rotura) se determinaron según ISO 527-2. Se usaron muestras moldeadas por compresión de tipo 1A, que se prepararon según ISO 1872-2B.

60 Para la preparación de las placas moldeadas por compresión, los compuestos descritos en la sección 4 posteriormente se extruyeron primero en cintas delgadas usando un extrusor Plasti-corder de Brabender con una boquilla de película. La cinta tenía un espesor de 1,5 mm. El perfil de temperatura usado fue 150/160/170°C. La velocidad del extrusor fue 50 rpm.

65 Las cintas extruidas se usaron como material para el moldeo por compresión de placas de los materiales descritos en la sección 4. Las cintas se apilaron en un marco. El espesor de las placas era de 2 mm. Los compuestos (cintas)

se presionaron a placas en una prensa Collins a 200 baros a una temperatura de 170°C durante cinco minutos. La velocidad de enfriamiento fue 15°C/minuto a alta presión.

5 La dirección de las piezas de prueba era paralela a la orientación original de las cintas extruidas. La elongación en la rotura y la resistencia a la tracción se realizaron a una temperatura de 23°C con una velocidad de elongación de 50 mm/min.

2. Composición de las composiciones

10 Se produjeron composiciones poliméricas retardadoras de llama según la invención y para fines comparativos mezclando los componentes en una mezcladora BUSS a una temperatura de 150°C. La velocidad del “husillo” era de 30 rpm.

3. Producción de cables

15 Se extruyó la capa aislante de $0,7 \pm 0,1$ mm sobre un conductor de cobre de $1,5 \text{ mm}^2$ en una línea de alambre de 600 mm/24D Francis Shaw. Se enrollaron juntos tres núcleos mediante el uso de un enrollador Northhamptom. Las capas de relleno (extrusor: Maillefer 45 mm/30 D) y de envuelta (extrusor Mapre 60 mm/24D) se aplicaron mediante un proceso de extrusión en tándem. Para evitar la adhesión entre el relleno y las capas que lo rodean se “espolvoreó” talco sobre los núcleos y la capa de relleno justo antes de que se aplicaran las capas de relleno y envuelta.

20 Como aislante se usó un compuesto comercial pretendido para aplicaciones de alambre y cable y todos producidos por Borealis Technology Oy.

25 LE4423 es un aislante para aplicaciones de cables que es un polietileno entrecruzable con silano según la tecnología Visisco® de Borealis que tiene un MFR (2,16, 190°C) de 1,0 g/10 min y una densidad de 923 kg/m^3 .

30 Como compuesto de relleno se usó un compuesto comercial de Melos GmbH: FR4890.

Las capas de envuelta usadas son las respectivas mencionadas en la sección 4.

El diámetro global del cable fue $9,3 \pm 0,1$ mm.

4. Composiciones

Ejemplo inventivo 1 (Ej1):

- 40 - copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA) al 25,4% en peso Elvaloy 1125 AC que tiene un contenido de acrilato de metilo del 25% en peso, densidad de 944 kg/m^3 , $\text{MFR}_2 = 0,4 \text{ g/10 min}$ (comercialmente disponible de Dupont)
- LLDPE injertado con anhídrido maleico (MAH) al 4,0% en peso Fusabond E MB226D que tienen un nivel alto de injerto de MAH, densidad de 930 kg/m^3 , $\text{MFR}_2 = 1,5 \text{ g/10 min}$ (comercialmente disponible de Dupont)
- 45 - 10,4% en peso de HDPE FL5580, densidad de 958 kg/m^3 , $\text{MFR}_2 = 1,2 \text{ g/10 min}$ (comercialmente disponible de Borealis)
- 60% en peso de hidróxido de aluminio Martinal OL 104 LE que tiene un área de superficie específica de 3-5 m^2/g (comercialmente disponible de Albemarle)
- 50 - Irganox 1010 al 0,2% en peso (comercialmente disponible de Ciba Speciality Chemicals).

Ejemplo inventivo 2 (Ej2):

- 55 - copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA) al 25,4% en peso Elvaloy 1125 AC que tiene un contenido de acrilato de metilo del 25% en peso, densidad de 944 kg/m^3 , $\text{MFR}_2 = 0,4 \text{ g/10 min}$ (comercialmente disponible de Dupont)
- terpolímero aleatorio de etileno, acrilato de metilo y anhídrido maleico al 4,0% LOTADER 3430 que tiene un contenido de acrilato de metilo del 15% en peso, un contenido de anhídrido maleico del 3,1% en peso, densidad de 940 kg/m^3 , $\text{MFR}_2 = 6 \text{ g/10 min}$ (comercialmente disponible de Arkema)
- 60 - 10,4% en peso de HDPE FL5580, densidad de 958 kg/m^3 , $\text{MFR}_2 = 1,2 \text{ g/10 min}$ (comercialmente disponible de Borealis)
- 60% en peso de hidróxido de aluminio Martinal OL 104 LE que tiene un área de superficie específica de 3-5 m^2/g (comercialmente disponible de Albemarle)
- Irganox 1010 al 0,2% en peso (comercialmente disponible de Ciba Speciality Chemicals).

65 Ejemplo comparativo 1 (EC1):

- copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA) al 25,4% en peso Elvaloy 1125AC que tiene un contenido de acrilato de metilo del 25% en peso, densidad de 944 kg/m³, MFR₂ = 0,4 g/10 min (comercialmente disponible de Dupont)
- 5 - MDPE injertado con anhídrido maleico (MAH) al 4,0% en peso ME0420 que tienen un nivel de injerto de MAH del 0,5% en peso, densidad de 934 kg/m³, MFR₂ = 1,3 g/10 min (comercialmente disponible de Dupont)
- 10,4% en peso de HDPE FL5580, densidad de 958 kg/m³, MFR₂ = 1,2 g/10 min (comercialmente disponible de Borealis)
- 10 - 60% en peso de hidróxido de aluminio Martinal OL 104 LE que tiene un área de superficie específica de 3-5 m²/g (comercialmente disponible de Albemarle)
- Irganox 1010 al 0,2% en peso (comercialmente disponible de Ciba Speciality Chemicals).

Ejemplo comparativo 2 (EC2):

- 15 - copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA) al 29,4% en peso Elvaloy 1125AC que tiene un contenido de acrilato de metilo del 25% en peso, densidad de 944 kg/m³, MFR₂ = 0,4 g/10 min (comercialmente disponible de Dupont)
- 10,4% en peso de HDPE FL5580, densidad de 958 kg/m³, MFR₂ = 1,2 g/10 min (comercialmente disponible de Borealis)
- 20 - 60% en peso de hidróxido de aluminio recubierto de aminosilano Martinal OL 104 I que tiene un área de superficie específica de 4 m²/g, medido antes del recubrimiento (comercialmente disponible de Albemarle)
- Irganox 1010 al 0,2% en peso (comercialmente disponible de Ciba Speciality Chemicals).

5. Resultados

25 En la tabla 1 se enumeran los resultados de la determinación del LOI y las propiedades de tracción en muestras de prueba de las composiciones poliméricas inventivas Ej1-Ej2 y las composición polimérica comparativa EC1, preparadas como se describe anteriormente, y los resultados de la prueba de retardo de llama de los cables que comprenden una envuelta hecha de las composiciones poliméricas Ej1-Ej2 y EC1-EC2 según el escenario 1 de FIPEC₂₀.

30 Los cables basados en la envuelta inventiva en mínimo satisfacen los requisitos de cables de clase D. Demuestran un rendimiento de retardo de la llama que es comparable al del ejemplo comparativo EC2 que incluye un relleno de trihidróxido de aluminio recubierto de aminosilano proporcionando buenas propiedades mecánicas. Por tanto, especialmente el ejemplo inventivo 1 proporciona una solución alternativa económica al EC2.

Tabla 1: Resultados de retardo de llama, LOI y propiedades mecánicas

	Ej. 1	Ej. 2	EC 1	EC 2
<u>Escenario 1 de FIPEC₂₀</u>				
FIGRA [W/s]	59	131	174	50
PHRR [kW]	18	136	165	20
THR [MJ]	7	69	75	11
Expansión de la llama [m]	0,66	Total	Total	1,86
Clase	B2	D	E	B2
LOI [%]	34,5	32,5	33,0	n.d.
<u>Propiedades mecánicas</u>				
Resistencia a la tracción [MPa]	17	13	14	n.d.
Elongación en la rotura [%]	176	160	188	n.d.

Total = Expansión de la llama sobre la longitud total del cable en el equipo de prueba.

40 n.d. = no determinado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición polimérica retardadora de llama que comprende
 - (A) un copolímero de etileno que comprende unidades de comonomero de acrilato de alquilo,
 - (B) hidróxido de aluminio no recubierto como relleno inorgánico, y
 - (C) un copolímero de etileno que comprende unidades de anhídrido maleico en una cantidad del 0,6 al 5% en peso.
- 10 2. La composición polimérica retardadora de llama de la reivindicación 1, en donde el componente (C) está presente en la composición polimérica retardadora de llama en una cantidad de hasta el 15% en peso de la composición polimérica retardadora de llama.
- 15 3. La composición polimérica retardadora de llama de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el componente (C) tiene una densidad de no más de 960 kg/m³.
- 20 4. La composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente (C) tiene un índice de fluidez MFR₂ (190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 10 g/min.
- 25 5. La composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las unidades del comonomero de acrilato de alquilo del componente (A) se seleccionan de acrilatos de alquilo de C₁ a C₆.
- 30 6. La composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad de unidades de comonomero de acrilato de alquilo en el componente (A) es desde el 10 hasta el 40% en peso de la cantidad total de unidades monoméricas en el componente (A).
- 35 7. La composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente (A) está presente en la composición polimérica retardadora de llama en una cantidad del 10 al 50% en peso de la composición polimérica retardadora de llama.
- 40 8. La composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente (B) está presente en la composición polimérica retardadora de llama en una cantidad del 40 al 70% en peso de la composición polimérica retardadora de llama.
- 45 9. La composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el hidróxido de aluminio en el componente (B) tiene un área de superficie específica (BET) igual o mayor de 3,0 m²/g.
- 50 10. La composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende
 - (D) un polímero adicional seleccionado del grupo que consiste en poliolefinas, poliésteres, poliéteres, poliuretanos, polímeros elastoméricos y polímeros entrecruzables con silano o mezclas de los mismos en una cantidad total de hasta el 25% en peso de la composición total.
- 55 11. La composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que satisface los requisitos de clase D de la prueba FIPEC según prEN 50399:2007 cuando se usa como capa en un cable.
- 60 12. Un artículo que comprende la composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
13. El artículo de la reivindicación 12 que es un alambre o cable que comprende una capa hecha de la composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Uso de la composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para producir un alambre o cable que satisface los requisitos de clase D de la prueba FIPEC según prEN 50399:2007.
15. Uso de la composición polimérica retardadora de llama de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para producir una capa en un alambre o cable.