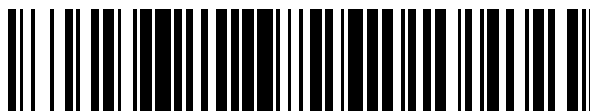


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 169**

51 Int. Cl.:
C08K 3/20 (2006.01)
H01B 7/29 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05820927 .1**
96 Fecha de presentación: **27.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1940932**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **Cable auto-extinguible de baja formación de humo y composición retardadora de llama que comprende hidróxido de magnesio natural**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.08.2012

73 Titular/es:
PRYSMIAN S.P.A.
VIALE SARCA 222
20126 MILANO, IT

72 Inventor/es:
GALLETTI, Franco;
PEREGO, Gabriele;
FERRARI, Armando, Michele y
HOLDEN, Gavin

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 386 169 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

Cable auto-extinguible de baja formación de humo y composición retardadora de llama que comprende hidróxido de magnesio natural

5 La presente invención se refiere a cables, en particular para distribuciones de energía eléctrica de bajo voltaje o para telecomunicaciones, que tienen propiedades auto-extinguibles de baja formación de humo, y a composiciones retardadoras de llama que se usan en los mismos.

10 Los cables auto-extinguibles se pueden producir de forma que presenten un revestimiento retardador de llama preparado a partir de una composición de polímero a la cual se han añadido propiedades de resistencia al fuego mediante la incorporación de un aditivo apropiado. Se pueden usar para este fin, por ejemplo, composiciones basadas en poliolefinas basadas, por ejemplo, en polietileno o copolímeros de etileno/acetato de vinilo, que contienen un haluro orgánico combinado con trióxido de antimonio como aditivo retardador de llama. No obstante, los aditivos retardadores de llama halogenados presentan muchos inconvenientes debido a que se descomponen parcialmente durante el procesado del polímero, dando lugar a un aumento de los gases halogenados que resultan tóxicos para los trabajadores y que corroen las partes metálicas del equipamiento de procesado del polímero. 15 Además, cuando se colocan directamente al fuego, su combustión dar lugar a grandes cantidades de humos que contienen gases tóxicos. Se encuentran inconvenientes similares cuando se usa poli(cloruro de vinilo) (PVC) complementado con trióxido de antimonio como polímero de base.

20 Como se ha informado, por ejemplo, en el documento WO 99/05688, la producción de cables auto-extinguibles se ha dirigido hacia las composiciones que no contienen halógeno, que usan óxidos inorgánicos de carga como retardador de llama, preferentemente en forma de hidrato o de hidróxido, en particular hidróxido de magnesio o hidróxido de aluminio.

25 El hidróxido de aluminio comienza a descomponerse a temperatura relativamente baja (aproximadamente 190 °C), lo que puede dar lugar a varios inconvenientes durante la extrusión de la composición de polímero, con formación de burbujas y defectos en el producto final. Por tanto, de manera general, el uso de hidróxido de aluminio como retardador de llama se encuentra limitado a materiales poliméricos que no requieren temperaturas de procesado elevadas. Por el contrario, el hidróxido de magnesio presenta una temperatura de descomposición de aproximadamente 340 °C y se caracteriza por una mayor estabilidad térmica y una elevada entalpía de descomposición. Estas propiedades hacen que el hidróxido de magnesio sea particularmente apropiado como carga de retardador de llama en composiciones de polímero para el revestimiento de cables, que requieren temperaturas de extrusión elevadas y un pequeño número de defectos morfológicos. 30

35 Con el fin de obtener un efecto retardador de llama eficaz, se deben añadir cantidades muy grandes de hidróxido de magnesio al material polimérico, generalmente de aproximadamente 120-150 partes en peso relativo a 100 partes en peso de material polimérico. Dichos niveles de hidróxido de magnesio como carga conducen a un incremento de la viscosidad del material polimérico y, como consecuencia de ello, a una prolongación del tiempo de fabricación. Además, dicha viscosidad creciente da lugar a un aumento de la temperatura del material polimérico durante la extrusión lo que, a su vez, puede provocar la degradación térmica del hidróxido de magnesio presente en el mismo.

Niveles elevados de hidróxido de magnesio también pueden conducir a la reducción en las propiedades mecánicas y elásticas de la mezcla polimérica resultante, en particular en lo que se refiere a la resistencia al impacto, estiramiento y tensión hasta rotura.

40 La reducción de las propiedades mecánicas y elásticas de la mezcla resultante se atribuye a la baja afinidad del hidróxido de magnesio con el material polimérico.

45 Dicha afinidad se encuentra conectada con la cristalinidad y la morfología del hidróxido de magnesio, en términos de forma geométrica y distribución dimensional de las partículas de hidróxido de magnesio, más allá de la polaridad de la superficie y, en el caso del hidróxido de magnesio natural, del contenido de impurezas, por ejemplo de hierro y manganeso.

Por tanto, los esfuerzos de investigación se han dirigido hacia la modificación de las propiedades de hidróxido de magnesio con el fin de mejorar su compatibilidad con la matriz de polímero y su grado de pureza.

50 Por ejemplo, el documento de EE.UU. 6.676.920 B1 se refiere a partículas sintéticas de hidróxido de magnesio que presentan una forma de cristal hexagonal y que tienen una proporción de aspecto específico (H) que es relativamente grande en comparación con las convencionales. El intervalo de la proporción de aspecto (H) viene determinado en correlación con los valores del diámetro medio de partículas secundarias (A), dentro del intervalo de 0,15 a 5 µm y de la superficie específica BET (B), de 1 a 150 m²/g, de las partículas de hidróxido de magnesio. El contenido total, como contenido de metal, de un contenido de compuesto de hierro y contenido de compuesto de magnesio en forma de impurezas en las partículas de hidróxido de magnesio es del 0,01 % en peso o menos, preferentemente del 0,005 % en peso o menos. Las partículas de hidróxido de magnesio resultan apropiadas para su uso como retardador de llama para resinas sintéticas. 55

El uso de hidróxido de magnesio sintético como carga retardadora de llama presenta un impacto considerable en el coste del producto acabado con respecto al uso de hidróxido de magnesio natural y, por ejemplo, por medio de molienda de minerales tales como brucita.

5 Como se muestra en el documento WO 99/05688, el hidróxido de magnesio obtenido por medio de precipitación consiste en cristallitos hexagonales aplanados que son sustancialmente uniformes tanto en tamaño como en morfología. Por el contrario, el hidróxido de magnesio natural presenta una morfología granular altamente irregular en términos tanto de forma geométrica como de aspecto superficial.

10 Se han llevado a cabo intentos para mejorar las propiedades del hidróxido de magnesio natural. Por ejemplo, el documento de EE.UU. 5.474.602 describe cargas de retardador de llama mejoradas para materiales plásticos que consisten en partículas de hidróxido de magnesio de áreas superficial media reducida. Las partículas se producen poniendo en contacto las partículas de superficie media relativamente elevada con una solución de grabado al agua fuerte durante el tiempo suficiente para disolver al menos parte de las partículas y dar lugar a partículas de superficie media reducida.

15 El documento de EE.UU. 6.025.424 se refiere a un retardador de llama que presenta una resistencia de deterioro térmica que se encuentra formada por partículas de hidróxido de magnesio que tienen (i) un diámetro medio de partícula de no más que 2 μm , (ii) una superficie específica, medida por medio de un procedimiento de BET, de no más que 20 m^2/g y que contienen (iii) una cantidad total de compuesto de hierro y de compuesto de manganeso de no más que 0,02 % en peso en términos de metales.

20 El documento de EE.UU. 2005/0222314 se refiere a poli(composiciones de olefina) blandas que comprenden una cantidad elevada de cargas inorgánicas. Se refiere el hidróxido de magnesio natural como carga inorgánica, que se obtiene por medio de molienda de minerales basados en hidróxido de magnesio, tales como brucita y similares. No se hace referencia alguna a porosidad de las partículas de hidróxido de magnesio. En los ejemplos de trabajo se usa el producto comercial HydrofyTM GS 1,5 de Nuova Sima como hidróxido de magnesio natural.

25 El solicitante tenía la necesidad de fabricar un cable auto-extinguible que comprende hidróxido de magnesio natural como retardador de llama que está dotado de propiedades mecánicas mejoradas con respecto a los cables conocidos que contienen hidróxido de magnesio natural como carga de retardador de llama, al tiempo que mantiene las características de retardador de llama.

30 Como parámetro importante usado de forma común para definir el tamaño de partícula de la carga se encuentra el denominado "d₅₀". El d₅₀ se define como el diámetro (en micrómetros) de las partículas en el que el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro mayor que el de la figura y el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro menor que el de la figura.

35 El solicitante se dio cuenta de que además del tamaño de partícula (d₅₀) y de la superficie específica (BET), tomados juntos o por separado, otras características morfológicas y físicas de las partículas de hidróxido de magnesio natural podían jugar un papel en las propiedades mecánicas del cable con la capa que contenía dichas partículas, y en sus características de auto-extinción.

Las muestras de hidróxido de magnesio pueden presentar los mismos valores de d₅₀, pero valores muy diferentes de BET. La comparación entre los valores de BET no proporciona una información completa sobre la morfología, cristalinidad, dimensión y distribución de las partículas.

40 El solicitante se dio cuenta de que las propiedades elásticas y mecánicas del compuesto de cable auto-extinguible podían depender de las características superficiales y de la forma (en lo sucesivo también denominadas de forma colectiva como "características morfológicas") de las partículas de hidróxido de magnesio natural como carga de retardador de llama.

El solicitante se dio cuenta de que un parámetro importante de las características morfológicas es el diámetro medio de poro (4V/A), como se comenta con más detalla a continuación.

45 De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un cable con propiedades auto-extinguibles, de acuerdo con la reivindicación 1 adjunta al mismo.

50 Para los fines de la presente memoria descriptiva y de las reivindicaciones siguientes, excepto donde se indique lo contrario, todos los números expresan cantidades, porcentajes y similares, deben interpretarse como que se pueden modificar en todos los casos por el término "aproximadamente". De igual forma, todos los intervalos incluyen cualquier combinación de puntos máximos y mínimos divulgada e incluye cualesquiera intervalos intermedios de los mismos, que se puede enumerar o no de manera específica en el presente documento.

Preferentemente, el revestimiento retardador de llama del cable de la invención puede ser una envoltura, una capa aislante o una envoltura aislante.

El diámetro medio de poro (4V/A) se puede medir por medio de un procedimiento de porosimetría de mercurio y se

puede calcular por medio de la ecuación de Washburn (I) que describe el flujo de capilaridad en los materiales porosos:

$$D = \left(\frac{1}{P} \right) \cdot 4\gamma \cdot \cos \varphi \quad (I)$$

en la que:

- 5 D es el diámetro de poro,
 P es la presión aplicada al mercurio,
 y es la tensión superficial de mercurio, y
 φ es el ángulo de contacto entre el mercurio y la muestra.

10 La presente ecuación asume los poros como cilíndricos, de este modo el volumen de poro ($V = d^2//4$) se divide entre el área de poro ($A = \pi d$), el diámetro de poro (d) es igual a $4V/A$.

En una realización preferida, el diámetro medio de poro ($4V/A$) es menor o igual a $0,25 \mu\text{m}$.

15 De acuerdo con la presente invención, por el término de hidróxido de magnesio natural se entiende hidróxido de magnesio que se obtiene por medio de molienda de minerales basados en hidróxido de magnesio, tal como brucita y similares. La brucita se encuentra en su forma pura o, más frecuentemente, en combinación con otros minerales tales como calcita, aragonita, talco o magnesita, con frecuencia en forma estratificada entre depósitos de silicato, por ejemplo en amiantos de serpentina, en clorita o en esquistos.

El mineral que contiene hidróxido de magnesio se puede moler de acuerdo con la siguiente técnica. De manera ventajosa, el mineral, tal y como se obtiene de la mina, en primer lugar se machaca, posteriormente se muele, preferentemente de forma repetida, estando seguida cada etapa de machacado/molienda de una etapa de tamizado.

20 La molienda se puede llevar a cabo en condiciones secas o húmedas, por ejemplo por medio de molienda de bolas, de manera opcional en presencia de coadyuvantes de molienda, por ejemplo poliglicoles o similares.

En una realización preferida de la presente invención, el diámetro de partícula medio (d_{50}) del hidróxido de magnesio natural es de $1,5$ a $3,5 \mu\text{m}$. El d - se mide, por ejemplo, por medio de la velocidad de sedimentación de las partículas en un líquido usando un Sediograph 5100 (de Micrometrics).

25 En una realización preferida de la presente invención, la superficie específica del hidróxido de magnesio natural, medido por medio de un procedimiento BET, es de 1 a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de 5 a $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

30 Como procedimiento BET se pretende decir un procedimiento desarrollado por Bruner, Emmelt y Teller para medir la superficie mediante el uso de condensación de adsorción de nitrógeno en los poros a la temperatura del nitrógeno líquido. Se mide la superficie específica empleando un procedimiento de gas que fluye que implica el flujo continuo de una mezcla de gases de adsorción e inertes sobre la mezcla a presión atmosférica, usando, por ejemplo, FlowSorb II 2300 (de Micrometrics).

Preferentemente, el hidróxido de magnesio de acuerdo con la invención presenta una proporción de BET/d_{50} igual o mayor de $3,5$, más preferentemente de 4 a 6 .

35 El hidróxido de magnesio natural de la invención puede contener impurezas procedentes de sales, óxidos y/o hidróxidos de otros metales, por ejemplo Fe, Mn, Ca, Si y V. La cantidad y la naturaleza de las impurezas pueden variar dependiendo de la fuente del material de partida. De manera general, el grado de pureza se encuentra generalmente entre el 80 y el 98 % en peso. Por lo que se refiere a las impurezas de tipo iónico solubles en agua, su contenido se puede determinar de manera indirecta midiendo la conductividad eléctrica de un extracto acuoso obtenido colocando hidróxido de magnesio en contacto con una cantidad apropiada de agua durante un período de tiempo predeterminado a una temperatura predeterminada. A continuación, se aporta una descripción más detallada de esta medición, basada en el procedimiento ISO 787. De acuerdo con este procedimiento, de manera general, la conductividad eléctrica del extracto acuoso obtenido a partir de hidróxido de magnesio natural se encuentra entre 100 y $500 \mu\text{S}/\text{cm}$, preferentemente entre 120 y $350 \mu\text{S}/\text{cm}$.

45 El hidróxido de magnesio natural de acuerdo con la presente invención se puede usar como tal o en forma de partículas cuya superficie ha sido tratada con al menos un ácido graso saturado o insaturado que contiene de 8 a 24 átomos de carbono, o una de sus sales de metal, como tal, por ejemplo: ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido láurico; estearato u oleato de magnesio o cinc; y similares. Con el fin de aumentar la compatibilidad con la matriz de polímero, también es posible tratar la superficie de hidróxido de magnesio natural con agentes de acoplamiento apropiados, por ejemplo silanos orgánicos o titanatos tales como viniltrietoxi-silano, 50 viniltriacetilsilano, tetraisopropiltitanato, tetra-n-butiltitanato y similares.

La cantidad de hidróxido de magnesio que resulta apropiada para conferir las propiedades retardadoras de llama deseadas puede variar dentro de un intervalo amplio, generalmente entre el 10 y el 90 % en peso, preferentemente entre el 30 y el 70 % en peso, basado en el total de las partículas y la matriz polimérica.

5 El hidróxido de magnesio natural (b) se puede usar como única carga retardadora de llama del revestimiento de la invención o se puede usar en forma de mezcla con otras cargas retardadoras de llama. Cuando el revestimiento de cable comprende un hidróxido de magnesio natural que presenta un diámetro medio de poro (4V/A) mayor de 0,35 μm junto con el hidróxido de magnesio natural de la invención, preferentemente la cantidad de hidróxido de magnesio natural de la invención debe ser superior al 50 % de la cantidad total de la carga retardadora de llama.

10 Se prefieren poliolefinas y sus copolímeros que presentan excelentes efectos retardadores de llama, de prevención del deterioro térmico y propiedades que conservan la resistencia mecánica, como por ejemplo en el caso de las resinas basadas en polipropileno tales como poli(homopolímeros de propileno) y copolímeros de etileno-propileno; resinas basadas en polietileno tales como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena lineal, polietileno de ultra baja densidad, EVA (resina de etileno-acetato de vinilo), EEA (resina de etileno-acrilato de etilo), EBA (resina de etileno-acrilato de butilo), EMA (resina de copolímero etileno-acrilato de metilo), EAA (resina de copolímero de etileno-ácido acrílico) y polietileno de peso molecular ultra elevado; y polímeros y copolímeros de olefinas C_2 a C_6 (α -olefina) tal como polibuteno y poli(4-metilpenteno-1-).

15 De manera opcional, se añaden otras cargas con propiedades retardadoras de llama al hidróxido de magnesio natural, por ejemplo hidróxido de aluminio o alúmina trihidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). De manera ventajosa, también se puede añadir uno o más óxidos inorgánicos o sales tales como CoO , TiO_2 , Sb_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , CaCO_3 o sus mezclas en pequeñas cantidades, generalmente menor del 25 % en peso.

20 Con el objetivo de mejorar la compatibilidad entre el hidróxido de magnesio y la matriz polimérica, se puede añadir a la mezcla un agente de acoplamiento capaz de aumentar la interacción entre los grupos hidroxilo de hidróxido de magnesio y las cadenas de poliolefina. Se puede escoger este agente de acoplamiento entre los conocidos en la técnica, por ejemplo: compuestos de silano saturados o compuestos de silano que contienen al menos una insaturación etilénica; epóxidos que contienen una insaturación etilénica; ácido monocarboxílicos o, preferentemente, ácido dicarboxílicos que presentan al menos una insaturación etilénica o sus derivados, en particular anhídridos o ésteres.

25 Ejemplos de compuestos de silano que resultan apropiados para tal fin son: γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltris (2-metoxietoxi)silano, dimetildietoxisilano, viniltris (2-metoxietoxi)-silano, viniltrimetoxisilano, vinil-trietoxisilano, octiltrietoxisilano, isobutil-trietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano y sus mezclas.

Ejemplos de epóxidos que contienen una insaturación etilénica son: acrilato de glucidilo, metacrilato de glucidilo, éster de monoglucidilo de ácido itacónico, éster de glucidilo de ácido maleico, éter de glucidilo y vinilo, éter de alilo y glucidilo o sus mezclas.

35 Ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, que tienen al menos una insaturación etilénica, o sus derivados, 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 similares, y anhídridos o ésteres derivados de los mismos, o sus mezclas. El anhídrido maleico es particularmente preferido.

40 Los agentes de acoplamiento se pueden usar como tal o pre-inyectados sobre una poliolefina, por ejemplo polietileno o copolímeros de etileno con una alfa-olefina, por medio de reacción de radicales (véase por ejemplo la patente EP-530.940). De manera general, la cantidad de agente de acoplamiento inyectado se encuentra entre 0,05 y 5 partes en peso, preferentemente entre 0,1 y 2 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de poliolefina. Las poliolefinas inyectadas con anhídrido maleico se encuentran disponibles en forma de productos comerciales conocidos, por ejemplo, bajo los nombres comerciales de Fusabond® (Du Pont), Orevac® (Elf Atochem), Exxelor® (Exxon Chemical), Yparex® (DSM).

45 De manera alternativa, se pueden añadir agentes de acoplamiento de tipo carboxílico o epóxido mencionado anteriormente (por ejemplo anhídrido maleico) o silanos con insaturación etilénica (por ejemplo viniltrimetoxisilano) a la mezcla en combinación con un iniciador de radicales para que injerte el agente de compatibilización en la matriz polimérica. Se puede usar como iniciador un peróxido orgánico tal como perbenzoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo y similares. El procedimiento se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.317.765 o en la solicitud de patente japonesa JP-62-58774.

50 La cantidad de agente de acoplamiento que se puede añadir a la mezcla puede variar dependiendo del tipo de agente de acoplamiento usado y de la cantidad añadida de hidróxido de magnesio, y generalmente se encuentra entre el 0,01 y el 5 %, preferentemente entre el 0,05 y el 2 %, en peso con respecto al peso total de la mezcla polimérica de base.

55 Se pueden usar otros componentes convencionales tales como antioxidantes, coadyuvantes de procesado, lubricantes, pigmentos, otras cargas y similares, a las composiciones de la presente invención.

Antioxidantes convencionales que resultan apropiados para este fin son, por ejemplo: trimetildihidroquinolina polimerizada, 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butil)fenol; tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, 2,2'-tio-dietilen-bis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] y similares, o sus mezclas.

5 Otras cargas que se pueden usar en la presente invención incluyen, por ejemplo, partículas de vidrio, fibras de vidrio, caolín calcinado, talco y similares, o sus mezclas. Co-adyuvantes de procesado que se añaden de forma natural a la base de polímero son, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de cinc, ácido esteárico, cera de parafina, cauchos de silicona y similares o sus mezclas.

10 Las composiciones retardadoras de llama de acuerdo con la presente invención se pueden preparar por medio de mezcla de los componentes de la matriz polimérica y los aditivos de acuerdo con los procedimientos conocidos en la técnica. La mezcla se puede llevar a cabo, por ejemplo, usando un mezclador interno del tipo rotores tangenciales (Banbury) o con rotores de interpenetración, o de manera alternativa, en mezcladores continuos tales como los de tipo Ko-Kneader (Buss) o los de tipo husillo doble en co-rotación o contra-rotación. Las composiciones retardadoras de llama de acuerdo con la presente invención se usan preferentemente en forma no reticulada, para obtener un revestimiento con propiedades termoplásticas y de este modo reciclable.

15 También es posible llevar a cabo una reticulación parcial de la matriz polimérica de acuerdo con los procedimientos conocidos en la técnica, en particular por medio de reticulación dinámica, es decir, mediante la adición de un iniciador de radicales apropiado a la mezcla durante el procesado, por ejemplo un peróxido orgánico, de manera opcional en presencia de un co-agente de reticulación como, por ejemplo, 1,2-polibutadieno, trialilcianurato o isocianurato de trialilo. Se describen técnicas de reticulación dinámicas, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Re. 20 31.518, EE.UU. 4.130.535, EE.UU. 4.348.459, EE.UU. 4.948.840, EE.UU. 4.985.502 y en el documento EP 618.259. La mezcla se procesa a la temperatura de vulcanizado específica para el iniciador de radicales usado, empleando un dispositivo convencional escogido, por ejemplo, a partir de los mencionados anteriormente. Al final de la reticulación dinámica, se obtiene un material parcialmente reticulado en el cual se conservan las propiedades termoplásticas y de este modo la aptitud de procesado, ya que la fase reticulada se forma comprendiendo un copolímero de 25 etileno/alfa-olefina o etileno/alfa-olefina/dieno, que se dispersa en una fase termoplástica formada por polipropileno no reticulado. La persona experta en la técnica será capaz de dosificar el iniciador de radicales y el co-agente de reticulación opcional de manera apropiada dependiendo de las condiciones específicas en las cuales se lleva a cabo la reticulación dinámica, y dependiendo de las propiedades deseadas para el producto final, en particular en lo que se refiere al grado de reticulación.

30 Como peróxidos orgánicos alternativos, se puede llevar a cabo la reticulación dinámica en presencia de un iniciadores de radicales que no son peróxido, tales como derivados alquilo de 1,2-difeniletano (véase por ejemplo la patente EP 542.253).

35 Las mezclas de polímero, parcialmente reticuladas de manera opcional como se ha descrito anteriormente, se pueden usar entonces para revestir el conductor de manera directa, o para preparar una envoltura externa sobre el conductor previamente revestido con la capa aislante. Esta etapa se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante extrusión. Cuando están presentes dos capas, la extrusión se puede llevar a cabo en dos etapas separadas, sometiendo la capa interna a extrusión sobre el conductor en una primera etapa y la capa externa sobre esta capa interna en una segunda etapa. De manera ventajosa, el procedimiento de revestimiento se puede llevar a cabo en una única etapa, por ejemplo por medio de un procedimiento en "tándem", en el cual se usan dos dispositivos de 40 extrusión por separado colocados en serie, o de manera alternativa por medio de co-extrusión usando una cabeza de extrusión sencilla.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una composición de retardador de llama de acuerdo con la reivindicación 14 adjunta.

A continuación, se ilustra más la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos y figuras en las cuales:

- 45 - La Figura 1 ilustra de forma esquemática un cable de acuerdo con la invención; y
- La Figura 2 muestra los resultados de los ensayos llevados a cabo sobre hidróxido de magnesio natural de acuerdo con la invención y en el ejemplo comparativo.

50 La Figura 1 muestra, de forma esquemática, el corte transversal de un cable eléctrico de bajo voltaje de tipo unipolar de acuerdo con una realización de la presente invención, comprendiendo el presente cable un conductor (1), una capa interna (2) que actúa como aislamiento eléctrico y una capa externa (3) que actúa como envoltura de protección con propiedades como retardador de llama, formando la composición de acuerdo con la invención.

La expresión "bajo voltaje" se comprende de manera general como haciendo referencia a un voltaje de menos que 2 kV, preferentemente menos que 1 kV.

55 La capa interna (2) puede consistir en una matriz polimérica no reticulada o reticulada que no contiene halógeno con propiedades eléctricamente aislantes que se conoce en la técnica, que se escoge, por ejemplo entre: poliolefinas (homopolímeros o copolímeros de diferentes olefinas), copolímeros de olefina/éster insaturado etilénicamente,

5 poliésteres, poliéteres, copolímeros de poliéter/poliéster y sus mezclas. Ejemplos de tales polímeros son: polietileno (PE), en particular PE lineal de baja densidad (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/alfa-(EMA); copolímeros de etileno/acrilato de etilo (EEA); copolímeros de etileno/acrilato de butilo (EBA); copolímeros de etileno/alfa-olefina y similares. También es posible usar la misma base de polímero para la capa interna (2) que para la capa externa (3), concretamente la mezcla como se ha definido anteriormente.

10 De manera alternativa, el cable auto-extinguible de acuerdo con la presente invención puede comprender un conductor revestido directamente con la composición de retardador de llama descrita anteriormente, sin interponer otras capas aislantes. De este modo, el revestimiento retardador de llama también actúa como aislamiento eléctrico. Posteriormente, se añade externamente una capa polimérica fina que actúa como anti-abrasivo, de manera opcional complementada con un pigmento apropiado para colorear el cable con fines de identificación.

Se usaron los siguientes tipos de hidróxido de magnesio como cargas de retardador de llama:

TABLA 1

Nombre	d ₅₀ (µm)	BET (g/cm ³)	BET/d ₅₀
MH 1	2,26	11,25	4,97
MH 2	2,56	11,86	4,63
Hydrofy® G-2,5	2,92	7,02	2,40
Hydrofy® G-1,5	4,38	5,42	1,24

MH 1 y 2 son partículas de hidróxido de magnesio de acuerdo con la invención obtenidas machacando y moliendo un mineral de brucita. Hydrofy® G-2,5 y G-1,5 son polvos de hidróxido de magnesio natural obtenidos por medio de molienda de brucita, comercializados por Nuova Sima Sr.
Los valores de d₅₀ y BET se midieron como se indicó anteriormente.

15

Ensayos de porosimetría de mercurio

Para las presentes mediciones, se empleó un porosímetro de mercurio Micrometrix® AutoPore IV Serie 9500 por medio de la aplicación de varios niveles de presión a una muestra sumergida en mercurio.

20 La porosimetría de mercurio caracteriza la porosidad de material por medio de varios niveles de presión sobre una muestra sumergida en mercurio. La presión necesaria para producir la intrusión el interior de los poros de la muestra es inversamente proporcional al tamaño de los poros. A partir de la presión frente a los datos de intrusión, el instrumento genera distribuciones de volumen y tamaño que emplean la ecuación de Washburn.

25 Todas las evaluaciones de porosimetría se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones instrumentales. Los datos se midieron para las cuatro muestras de hidróxido de magnesio natural que tienen los valores de d₅₀ (µm) que se recogen en la Tabla 1.

La Tabla 2 siguiente presenta evaluaciones de porosimetría en las que:

- El diámetro medio de poro (Volumen; V50) es el diámetro medio de poro calculado al 50 % del volumen de intrusión total;
- El diámetro medio de poro (Área; A50) es el diámetro medio de poro calculado a 50 % del área total de poro;
- 30 - El diámetro medio de poro (4V/A) se calcula por medio de la ecuación de Washburn como se ha comentado anteriormente.

Tabla 2

	Diámetro medio de poro V_{50} (μm)	Diámetro medio de poro A_{50} (μm)	Diámetro medio de poro 4V/A (μm)
MH 1	0,36	0,14	0,24
MH 2	0,32	0,09	0,19
Hydrofy® G-2,5	0,76	0,29	0,45
Hydrofy® G-1,5	0,71	0,28	0,42

Preparación de composiciones de retardador de llama

5 Se prepararon composiciones que comprendían cada una el hidróxido de magnesio natural de la Tabla 2 en un dispositivo de mezcla Banbury cerrado (volumen de la cámara de mezcla: 1200 cm³) con un llenado de volumen del 90 %. Se llevó a cabo la mezcla a una temperatura de 170 °C durante un tiempo total de 5 min (velocidad de rotor: 55 revoluciones/min). Se determinó la viscosidad de la mezcla resultante a 130 °C de acuerdo con el estándar ASTM D-1646.

La Tabla 3 muestra las composiciones (en phr, es decir partes en peso por cada 100 partes de matriz polimérica).

10

TABLA 3

Ingredientes	Ejemplo 1	Ejemplo 2 (*)	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (*)
MH1	140,0	-	160,0	-
Hydrofy® G 1,5	-	140,0	-	160,0
Clearflex® CLBO	10,0	10,0	10,0	10,0
Fusabond® MB226-D	10,0	10,0	10,0	10,0
Greenflex® FF55				
Elvax® 40	-	-	10,0	10,0
Anox® 20	0,8	0,8	0,8	0,8
Estearato de Zn	1,5	1,5	2,0	2,0
Cantidad total	242,3	242,3	262,8	262,8

(*) Los ejemplos 2 y 4 son ejemplos comparativos

- Clearflex® CL BO (de la compañía Polimeri Europa) es LLDPE (una base polimérica formada por una mezcla de dos copolímeros de etileno/acetato de vinilo) con polietileno lineal de baja densidad).
- Fusabond® MB-226 D (de la compañía Du Pont) es anhídrido maleico injertado con LLDPE.
- Greenflex® FF55 (de la compañía Polimeri Europa) es un copolímero de etileno MFI = 0,75.
- Elvax® 40 L-03 es un copolímero de etileno-acetato de vinilo 40 % de acetato de vinilo de Du Pont.
- Anox® 20 (de la compañía Great Lakes Chemical Corporation) es un antioxidante (tetraquismetilen-metano sustituido).

Propiedades mecánicas

15 Se sometieron las composiciones de retardador de llama a ensayos de resistencia a la tracción mecánica de acuerdo con el estándar CEI 20-34, ζ 5,1 de muestras tomadas en placas de 1 mm de espesor obtenidas por medio de moldeo por compresión a 180 °C y 20.000 kPa tras precalentar durante 5 minutos a la misma temperatura.

Se llevaron a cabo los mismos ensayos de resistencia mecánica en muestras de cable obtenidas por medio de extrusión de las mezclas sobre un alambre único de cobre rojo (sección 1,5 mm²; diámetro: 1,4 mm) en un dispositivo de extrusión con un cilindro que presentaba un diámetro de 45 mm y con una longitud igual a 25 diámetros (espesor final de la capa aislante: 1,0 mm).

ES 2 386 169 T3

Medición del índice de oxígeno (LOI).

Se midió el índice de oxígeno de acuerdo con el estándar ASTM D 2863, sobre placas obtenidas como se describe para los ensayos mecánicos, pero con un espesor de 3 mm.

Medición de la resistencia a la llama.

- 5 Se sometieron las muestras de cable preparadas como se ha mostrado anteriormente a ensayo de resistencia a la llama de acuerdo con el estándar CEI 332-1, que consiste en someter una muestra de 60 cm de largo, colocada en sentido vertical, a la acción directa de una llama Bunsen aplicada durante 1 minuto a una inclinación de 45° con respecto a la muestra.

- 10 La Tabla 4 muestra los resultados de los ensayos de resistencia mecánica y resistencia a la llama de las composiciones 1-4, como se ha descrito anteriormente en la Tabla 3.

Tabla 4

Tipo de ensayo		IEC 359 requerido SHF 1	Ej. 1	Ej. 2 (*)	Ej. 3	Ej. 4 (*)
Resistencia a la tracción (Mpa)		9,0	14,3	15,0	12,9	12,0
Estiramiento hasta rotura (%)		125	180	110	165	80
Módulo a 10 % (Mpa)			9,7	11,6	8,8	10,3
Módulo a 20 % (Mpa)			11,1	13,4	10,3	12,0
Módulo a 50 % (Mpa)			12,8	15,4	11,8	13,5
Horno de aire	T.S. (Mpa)		14,9	16,7	14,2	15,8
	E.B. (%)		140	90	120	70
	Módulo a 10 % (Mpa)		11,0	13,1	9,8	12,2
	Módulo a 20 % (Mpa)		12,9	15,3	11,6	14,6
Temperatura: +100 °C	Módulo a 50 % (Mpa)		14,9	17,6	13,8	16,6
Espesor	% variación orig. T.S.	(+/- 30)	4 %	11 %	10 %	32 %
Muestra	% variación orig. E.B.	(+/- 30)	-22 %	-18 %	-27 %	-13 %
Ensayo de presión a temp. elevada	% de espesor residual	> 50	92,5	85	79,5	86
Propiedad retardadora de llama			Si	Si	Si	Si
(*) Los ejemplos 2 y 4 son ejemplos comparativos						

- 15 Los resultados de la Tabla 4 demuestran claramente que el hidróxido de magnesio natural de los Ejemplos 1 y 3 usado en combinación con mezclas poliméricas convencionales, proporciona mejores resultados en términos de propiedades mecánicas y elásticas, en particular con respecto al estiramiento hasta rotura respecto al hidróxido de magnesio natural de los Ejemplos 2 y 4 (usados en la misma cantidad que la mezcla).

- 20 Como comentario a los resultados proporcionados en la Tabla 2, puede observarse que, de acuerdo con los experimentos llevados a cabo por el solicitante, el uso de hidróxido magnesio natural como carga de retardador de llama en las composiciones de los Ejemplos 1 y 3 conduce a una mejora notable en las propiedades mecánicas y elásticas del material respecto al uso del hidróxido de magnesio natural como carga de retardador de llama en las composiciones de los Ejemplos 2 y 4, como queda demostrado por los elevados valores del estiramiento hasta rotura.

5 Mientras que las propiedades como retardador de llama de los Ejemplos 1 y 3 son similares a las de los Ejemplos 2 y 4, las propiedades mecánicas mostradas por los Ejemplos 1 y 3 son superiores de forma notable. Teniendo en cuenta que la cantidad de hidróxido de magnesio natural en la matriz polimérica con frecuencia se encuentra limitada debido al riesgo de conferir las propiedades mecánicas de la matriz, resulta evidente que se puede añadir el hidróxido de magnesio natural de la invención a la matriz polimérica en cantidades más elevadas al tiempo que se mantienen las propiedades mecánicas apropiadas y, al mismo tiempo, se mejora la característica de auto-extinción del cable.

10 Teniendo en cuenta lo anterior, la cantidad anterior de hidróxido de magnesio natural usada en las composiciones 1 y 3 se puede aumentar con respecto a la cantidad usada en las composiciones 2 y 4. En esta situación, las propiedades mecánicas mostradas por las composiciones 1 y 3 alcanzan los valores mostrados por las composiciones 2 y 4 pero las propiedades como retardador de llama de las composiciones 1 y 3 son mejores que las de las composiciones 2 y 4.

15 Las mezclas de la invención, y los cables preparados a partir de las mismas, presentan excelentes propiedades como retardador de llama, que se encuentran próximas a las de las mezclas y cables que usan hidróxido de magnesio sintético. Probablemente, este resultado se obtiene por medio de la elección de un hidróxido de magnesio natural de la presente invención de forma que permita una dispersión mejor y más homogénea del hidróxido de magnesio en la masa de polímero.

20 Por tanto, el hidróxido de magnesio natural de la presente invención permite producir cables con mejores propiedades mecánicas y elásticas con respecto al hidróxido de magnesio natural de la técnica anterior que mantiene las mismas propiedades como retardador de llama. De manera alternativa, el hidróxido de magnesio natural de la presente invención permite producir cables con las mismas propiedades mecánicas y elásticas que el hidróxido de magnesio natural de la técnica anterior que mejora las propiedades como retardador de llama.

Otra evidencia de la importancia del diámetro medio de porosidad (4V/A) del hidróxido de magnesio natural de la invención se proporciona por medio de los siguientes ensayos.

25 Se calcularon los valores de estiramiento hasta rotura (%) proporcionados por medio de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 3 y 4 y se representaron junto con los valores de estiramiento hasta rotura (%) de una composición en la que la carga de retardador de llama estuvo formada por una mezcla de 40 % de MH 1 y 60 % de Hydrofy G 1,5, y una composición en la que la carga de retardador de llama estuvo formada por una mezcla de 60 % de MH 1 y 40 % de Hydrofy G-1,5.

30 La Figura 2 muestra un diagrama en el que el eje x es el porcentaje de hidróxido de magnesio natural de acuerdo con la invención en la composición de cable, y el eje y es el estiramiento hasta rotura resultante (%). Aumentando la cantidad de hidróxido de magnesio natural que presenta un diámetro medio de poro (4 V/A) de acuerdo con la invención, aumenta el estiramiento hasta rotura del cable de forma lineal.

Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

35 Se sometieron las muestras de MH1 e Hydrofy® G-1,5 a análisis SEM con el fin de observar la morfología y la forma geométrica de sus partículas.

MH 1 se caracteriza por partículas con una forma geométrica sustancialmente esférica, mientras que las partículas Hydrofy® G-1,5 tienen forma de aguja.

40 El comportamiento mecánico mejorado obtenido con las partículas de hidróxido de magnesio natural de acuerdo con la invención se puede explicar considerando la forma sustancialmente esferoidal de las partículas de hidróxido de magnesio natural de acuerdo con la invención que no modifican de forma significativa la naturaleza de la matriz polimérica, mientras que la estructura con forma de aguja del polvo de hidróxido de magnesio natural convencional es probable que genere múltiples muescas en la matriz polimérica.

REIVINDICACIONES

1. Un cable con propiedades auto-extinguibles, que comprende un conductor y un revestimiento de retardador de llama, en el que dicho revestimiento de retardador de llama comprende:
 - 5 a) una matriz polimérica que se escoge entre el grupo que consiste en polímeros y copolímeros de olefinas C₂ a C₈ (α -olefina), resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo y resina de copolímero de etileno-acrilato de butilo; y
 - b) partículas de hidróxido de magnesio natural que tienen un tamaño medio de partícula (d₅₀) de 0,5 μ m a 5,0 μ m, y un diámetro medio de poro (4V/A) menor o igual a 0,35 μ m.
2. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diámetro medio de poro es menor o igual a 0,25 μ m.
- 10 3. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de hidróxido de magnesio tienen una superficie específica medida por medio del procedimiento de BET de 1 a 20 m²/g.
4. El cable de acuerdo con la reivindicación 3, en el que las partículas de hidróxido de magnesio tienen una superficie específica comprendida entre 5 y 15 m²/g.
- 15 5. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de hidróxido de magnesio tienen un tamaño medio de partícula (d₅₀) de 1,5 a 3,5 μ m.
6. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de hidróxido de magnesio tienen una proporción (BET/d₅₀) igual o mayor de 3,5.
7. El cable de acuerdo con la reivindicación 6, en el que las partículas de hidróxido de magnesio tienen una proporción (BET/d₅₀) de 4 a 6.
- 20 8. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de hidróxido de magnesio natural se encuentran presentes en una cantidad del 10 al 90 % en peso, basado en el total de a) y b).
9. El cable de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la cantidad de partículas de hidróxido de magnesio natural es del 30 al 70 % en peso, basado en el total de a) y b).
- 25 10. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el revestimiento comprende partículas de hidróxido de magnesio natural que tienen un diámetro medio de poro mayor de 0,35 μ m, siendo la cantidad de partículas de hidróxido de magnesio natural (b) mayor del 50 % de la cantidad total de la carga de retardador de llama.
11. El cable de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se trata la superficie de las partículas de hidróxido de magnesio natural.
- 30 12. El cable de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la superficie de las partículas de hidróxido de magnesio natural se trata con al menos un compuesto que se escoge entre el grupo que consiste en ácidos grados saturados o insaturados que contienen de 8 a 24 átomos de carbono, y sus sales de metal; silanos orgánicos y titanatos.
- 35 13. El cable de acuerdo con la reivindicación 12 en el que la superficie de las partículas de hidróxido de magnesio natural se trata con al menos un compuesto que se escoge entre el grupo que consiste en ácido oléico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido láurico; estearato de magnesio, estearato de cinc, oleato de magnesio, oleato de cinc, viniltriethoxi-silano, viniltriacetilsilano, titanato de tetraisopropilo y titanato de tetra-n-butilo.
14. Una composición de retardador de llama que comprende.
 - 40 a) una matriz polimérica que se escoge entre el grupo que consiste en polímeros y copolímeros de olefinas C₂ a C₈ (α -olefina), resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo y resina de copolímero de etileno-acrilato de butilo; y
 - b) partículas de hidróxido de magnesio natural que tienen un tamaño medio de partícula (d₅₀) de 0,5 μ m a 5,0 μ m, y un diámetro medio de poro (4V/A) menor o igual a 0,35 μ m.
15. La composición de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el diámetro medio de poro (4V/A) es menor o igual a 0,25 μ m.

Figura 1

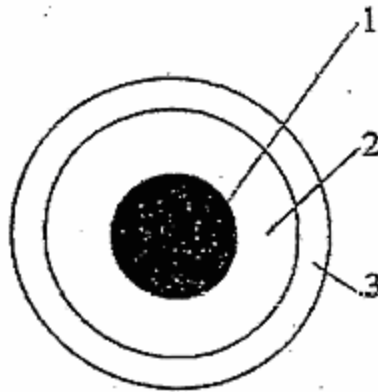


Figura 2

