

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 689**

51 Int. Cl.:

C09D 5/18 (2006.01)

C09D 109/00 (2006.01)

C09D 111/00 (2006.01)

C09D 123/06 (2006.01)

C09D 109/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2009 E 09723501 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2257603**

54 Título: **Recubrimiento de cable de bajo nivel de humos, resistente al fuego y resistente al agua**

30 Prioridad:

21.03.2008 US 52888

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

21.11.2013

73 Titular/es:

**GENERAL CABLE TECHNOLOGIES
CORPORATION (100.0%)
4 Tesseneer Drive
Highland Heights, KY 41076, US**

72 Inventor/es:

CLANCY, TIMOTHY

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 430 689 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

Recubrimiento de cable de bajo nivel de humos, resistente al fuego y resistente al agua

La presente invención proporciona un recubrimiento de cable nuevo y mejorado. El recubrimiento o aislamiento es eficaz para un bajo nivel de emisión de humos, resistencia al fuego y resistencia a la humedad y puede usarse en una sola capa.

Antecedentes de la invención

Las composiciones de aislamiento o recubrimiento de alambre y cable son normalmente bastante inflamables. Como resultado, pueden plantear un riesgo de incendio en plantas generadoras, zonas de distribución, pozos de acceso y edificios. Puede aparecer fácilmente ignición por sobrecalentamiento o formación de arco. Por lo tanto, se usan generalmente retardantes de llama en recubrimientos de alambre y cable para evitar chispas eléctricas y prevenir posteriormente la difusión del fuego a lo largo del cable.

Los retardantes de llama, tales como aditivos halogenados (compuestos basados en flúor, cloro o bromo) o polímeros halogenados tales como polietileno clorosulfonado, neopreno, poli(cloruro de vinilo) o similares, se usan comúnmente como retardantes de llama en composiciones de aislamiento o recubrimiento de alambre y cable. Tanto los aditivos halogenados como los polímeros halogenados son capaces de proporcionar propiedades resistentes al fuego al polímero que forma el recubrimiento. Sin embargo, los halógenos tienen un inconveniente importante en que los gases desprendidos durante la combustión (concretamente, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno), o incluso simplemente sobrecalentamiento, son corrosivos así como tóxicos. Como resultados, el uso de aditivos halogenados o compuestos halogenados no se recomienda en localizaciones cerradas.

Una segunda alternativa para proporcionar retardo de llama para aislamiento de alambre y cable, especialmente aquellos producidos con poliolefinas, es usar un óxido inorgánico tal como un óxido de aluminio, magnesio, titanio y bismuto, en forma hidratada, como relleno de la matriz polimérica. El óxido de metal hidratado proporciona retardo de la llama mediante un mecanismo conocido como agua de hidratación. Cuando se calienta el metal hidratado, se desprende agua que efectúa una acción retardante de llama. Es un inconveniente de este sistema que el óxido de metal hidratado es polar y absorbe humedad cuando el cable se expone a un entorno húmedo, dando como resultado una reducción de las propiedades de aislamiento eléctrico de la composición de recubrimiento.

La patente de EE.UU. nº 6.803.517 de Caimi da a conocer la adición de un compuesto de acoplamiento basado en silano a la mezcla de recubrimiento para mejorar la compatibilidad del óxido de metal hidratado y el polímero de base olefínica.

El documento WO 95/10565 da a conocer un aislamiento de cable y alambre retardante de llama que comprende poliolefina, melamina como retardante de llama, poli(óxido de fenileno) y relleno silíceo.

La patente de EE.UU. nº 6.025.422 de Hall da a conocer una composición de polímero retardante de llama que comprende una combinación polimérica de policetona alifática y relleno inorgánico hidratado.

La patente de EE.UU. nº 6.143.816 de Prescher *et al.* da a conocer un material plástico retardante de llama que comprende una mezcla plástica que contiene de 55 a 75% en peso de bohemia.

El documento WO 99/05688 da a conocer un recubrimiento de cable de bajo nivel de humos y retardante de llama que comprende una mezcla polimérica e hidróxido de magnesio como retardante de llama.

La patente de EE.UU. nº 5.955.525 de Sánchez *et al.* da a conocer un aislamiento de alambre resistente al fuego y de bajo nivel de humos que comprende una carga inorgánica hidratada, un alcóxido de silicio, un aditivo, un fenol impedido y una sal de cinc de mercaptotoluimidazol.

La patente de EE.UU. nº 4.001.128 de Penneck da a conocer un sistema de relleno para polímeros que proporciona un material de aislamiento de alto voltaje que es resistente a las corrientes de fuga. Penneck da a conocer una combinación de alúmina trihidratada junto con un relleno de sílice tratada químicamente en combinación con diversos materiales poliméricos que tiene una resistencia a las corrientes de fuga mejorada en aplicaciones de aislamiento de alto voltaje. Se dan a conocer copolímeros de etileno-acetato de vinilo entre aquellos que pueden modificarse utilizando los rellenos dados a conocer. Dichos materiales aislantes pueden estar también reticulados.

La patente de EE.UU. nº 4.022.945 de MacKenzie, Jr., *et al.* da a conocer un sistema retardante del fuego para composiciones poliméricas que comprende una combinación de un hidrocarburo que contiene halógeno y un óxido de hierro. Las composiciones dadas a conocer pueden incluir copolímeros de etileno-acetato de vinilo mezclados con diversos modificadores además de los agentes retardantes de llama específicos dados a conocer como componentes del material de aislamiento.

Ninguno de los documentos discutidos anteriormente se enfrenta al problema de la resistencia a la humedad en un aislamiento de cable resistente al fuego. Como se ha discutido anteriormente, la exposición de un cable resistente al fuego a un entorno húmedo reduce significativamente las propiedades de aislamiento dieléctrico del recubrimiento de

cable, lo que puede ser un problema significativo para cables subterráneos, cables usados en barcos y cables submarinos.

5 El documento WO 98/40895 da a conocer un recubrimiento de cable resistente al fuego y resistente a la humedad que comprende dos capas de recubrimiento. Una capa interna construida para conferir resistencia a la humedad al recubrimiento y una capa externa construida para conferir resistencia al fuego al cable.

La patente de EE.UU. nº 5.912.436 de Sánchez *et al.* da a conocer un recubrimiento de cable que comprende tres capas. Una capa diseñada para conferir resistencia a la humedad, una capa diseñada para conferir una baja emisión de humos y una capa diseñada para conferir propiedades retardantes de llama.

10 Aunque ambos documentos WO 98/40895 y patente de EE.UU. nº 5.912.436 se enfrentan a una baja emisión de humos, resistencia al fuego y resistencia a la humedad en un recubrimiento, el recubrimiento comprende múltiples capas que aumentan significativamente el coste de construcción y la complejidad del cable.

El documento CA 2.402.653 A1 da a conocer una composición de recubrimiento que comprende un material de recubrimiento de superficie, una enzima y al menos un compuesto retardante de llama, que resiste fuertemente la colonización microbiana.

15 El documento US 2006/036006 A1 da a conocer una composición retardante de llama para uso en el recubrimiento de dispositivos eléctricos y electrónicos.

El documento US 2004/0217376 A1 da a conocer adicionalmente una composición de moldeo retardante de llama para el recubrimiento de dispositivos electrónicos.

20 El solicitante ha desarrollado un nuevo recubrimiento de cable capaz de una baja emisión de humos, resistencia al fuego y resistencia a la humedad en una sola capa. El nuevo recubrimiento de cable tiene un rendimiento eléctrico en húmedo mejorado y cumple satisfactoriamente la calificación VW-1 de rendimiento ante incendios para bajo calibre (AWG nº 14), y las características de humos limitados definidos por la UL 1685 para el uso de escalerilla portacables.

Sumario de la invención

25 La presente invención proporciona un recubrimiento de cable nuevo y mejorado que es eficaz para una baja emisión de humos, resistencia al fuego y resistencia a la humedad en una sola capa. El nuevo recubrimiento de cable exhibe un rendimiento eléctrico en húmedo mejorado, una calificación VW-1 de rendimiento ante incendios para bajo calibre (AWG nº 14) y características de humos limitados como se definen por la UL 1685 para el uso de escalerilla portacables.

La presente invención proporciona un recubrimiento de cable extruido de baja emisión de humos, resistente al fuego y resistente a la humedad, comprendiendo dicho recubrimiento:

- 30 (a) un polímero básico que contiene una poliolefina o caucho sintético;
- (b) al menos un 5% en peso del polímero total de un copolímero de etileno que contiene oxígeno;
- (c) un retardante del fuego seleccionado del grupo consistente en borato de cinc, estannato de cinc, molibdato de cinc básico, molibdato de cinc y calcio, óxido de cinc, silicatos estructurados hidratados, hidrotalcita aniónica sintética; y
- (d) al menos un 60% en peso de una combinación sinérgica de hidróxido de magnesio y aluminio monohidratado.

35 En una realización preferida, la presente invención proporciona un recubrimiento de cable de bajo nivel de humos, resistente al fuego y resistente a la humedad, en el que el hidróxido de magnesio y la alúmina monohidratada se han tratado con silano oligomérico.

La invención proporciona también un cable de bajo nivel de humos, resistente al fuego y resistente a la humedad que comprende un conductor y un recubrimiento según la presente invención.

40 La invención proporciona también un procedimiento de producción de un cable de bajo nivel de humos, resistente al fuego y resistente a la humedad que comprende:

- 45 (a) extruir una composición de recubrimiento alrededor de un conductor eléctrico, en el que dicho recubrimiento comprende un polímero básico, al menos un 5% en peso del polímero total de copolímero de etileno que contiene oxígeno, un retardante del fuego y al menos un 60% en peso de una combinación sinérgica de hidróxido de magnesio y aluminio monohidratado; y
- (b) vulcanizar el recubrimiento.

Descripción detallada de la invención

I. Material de recubrimiento

Un recubrimiento de cable exitoso es a menudo una combinación de varios componentes que actúan conjuntamente. El polímero básico es un polímero elegido generalmente por su flexibilidad y/o resistencia química. Se añaden al polímero básico rellenos, un auxiliar o auxiliares retardantes del fuego, estabilizantes, antioxidantes adicionales, fotoestabilizantes de amina impedidos que pueden mejorar las propiedades térmicas y eléctricas, auxiliares de procesamiento, pigmentos, tintes, colorantes, desactivadores metálicos, diluyentes oleosos, estabilizantes, aditivos estabilizantes de plomo tales como ftalato de plomo dibásico, plomo rojo, lubricantes y agentes de endurecimiento para reforzar, mejorar la resistencia a la degradación, conferir resistencia a llama y vulcanizar el recubrimiento. Las composiciones de la actual invención se preparan combinando los componentes requeridos en las proporciones correctas en un equipo de mezclado intensivo convencional tal como un molino o mezclador de caucho, por ejemplo un mezclador Banbury. Esto se realiza habitualmente por encima de la temperatura de fusión del material polimérico.

A. Polímero básico

Los polímeros usados en el recubrimiento de cable entran dentro de dos amplias clasificaciones: poliolefinas y cauchos sintéticos. Las poliolefinas incluyen la gran familia de polietilenos, copolímeros de etileno y α -olefinas, y copolímeros de etileno y acetatos de vinilo o acrilatos de vinilo. Los cauchos sintéticos incluyen policloropreno, poliisopreno, polibutadieno, caucho butílico, SBR y EPDM.

En una realización preferida de la presente invención, las poliolefinas se usan como polímero. Es una poliolefina adecuada el polietileno, que se presenta en diversos pesos moleculares, densidades y formas moleculares. Es un polietileno útil en polietileno de baja densidad (LDPE), a veces llamado polietileno de tipo 1, que tiene una densidad de aproximadamente 0,910 a 0,925 g/cm³. El LDPE puede usarse como aislamiento para aplicaciones en el exterior o subterráneas, donde habitualmente se reticula o endurece con peróxidos orgánicos.

Otro polietileno útil es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El LLDPE se produce mediante un proceso de fabricación especial que minimiza la ramificación de cadena lateral. El LLDPE se combina a menudo con LDPE para conferir una resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión aumentadas.

Otro polietileno útil es el polietileno de media densidad (MDPE). El MDPE tiene una densidad de 0,926 a 0,940 g/cm³. El MDPE puede combinarse con LDPE para conferir rigidez y resistencia a la abrasión.

También puede usarse polipropileno para practicar la presente invención. Se preparan polipropileno modificado y polipropileno funcionalizado en las patentes de EE.UU. n° 3.480.580 y 3.481.910, que se incorporan a la presente como referencia.

Puede usarse también un elastómero termoplástico (TPE) para practicar la presente invención. Los TPE son habitualmente combinaciones de etileno y propileno con otros polímeros registrados añadidos para dar propiedades específicas. Los TPE pueden fundirse y reprocesarse repetidamente y tienen excelentes valores de alargamiento.

La poliolefina más preferida de acuerdo con la invención se selecciona del grupo consistente en copolímeros de α -olefina tales como copolímero de etileno-octeno, copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-hexeno y mezclas de los mismos.

Las poliolefinas y elastómeros discutidos anteriormente representan las categorías principales de polímeros que pueden usarse para practicar la presente invención. Las propiedades deseadas principales del copolímero básico olefínico son que acepte relleno y sea flexible. Sin embargo, se entiende que un especialista en la materia puede ser capaz de seleccionar otras poliolefinas en la práctica de la presente invención.

B. Copolímero de etileno que contiene oxígeno

Las propiedades y funciones deseadas del aditivo copolímero de etileno que contiene oxígeno de acuerdo con la invención, que no tiene que ser necesariamente un elastómero, es que se una, enlace o tenga de otro modo afinidad o reaccione con los componentes del paquete de aditivos resistentes a llama, humos y agua y ayude a crear una matriz polimérica dispersada.

En una realización preferida de la presente invención, las poliolefinas creadas a partir de copolímeros de etileno y acetato de vinilo o etileno y acrilato de vinilo se usan como copolímero de etileno que contiene oxígeno. Es una poliolefina adecuada el acetato de vinilo (EVA), que se presenta en diversos pesos moleculares, densidades y contenidos de comonomeros. El EVA puede usarse en una combinación o por sí mismo para conferir la interacción necesaria entre las cargas retardantes de llama y otros aditivos funcionales.

Es otra poliolefina útil el etileno-ácido acrílico, que se presenta en diversos pesos moleculares y contenidos de ácido acrílico. A menudo está combinado con otras poliolefinas y es útil cuando se desea una interacción polímero-relleno fuerte.

Son otras poliolefinas útiles los polietilenos, copolímeros de α -olefina o copolímeros de etileno que contienen oxígeno que se han injertado o copolimerizado con anhídrido maleico. El injerto se logró comúnmente mediante el uso de iniciadores de peróxido orgánicos durante un proceso de extrusión por lotes o continuo.

El aditivo copolimérico de etileno que contiene oxígeno más preferido de acuerdo con la invención se selecciona del grupo consistente en copolímeros de etileno-acrilato de metilo, etileno-acrilato de etilo, etileno-acrilato de butilo y mezclas de los mismos. Estas poliolefinas son útiles cuando se desean una mayor estabilidad térmica y menor flexibilidad de temperatura.

5 C. Rellenos

Los rellenos se añaden generalmente al recubrimiento para reforzamiento y reducción de costes. Por definición, un relleno se añade en grandes cantidades. En la presente invención, el relleno es preferiblemente mayor de un 60% en peso. Los rellenos se clasifican generalmente en muchas categorías: negro de carbón, aceites, microesferas, fibras de vidrio, minerales hidratados sintéticos, aluminosilicatos, silicatos estructurados hidratados e hidrotalcita aniónica sintética.

En una realización preferida de la presente invención, los rellenos minerales son los más útiles. El relleno preferiblemente no solo añade refuerzo, sino que también confiere resistencia al fuego y resistencia a la humedad al recubrimiento. Es un relleno preferido de la presente invención una mezcla sinérgica de hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) y aluminio monohidratado ($AlO(OH)$). Es una fuente comercial común de aluminio monohidratado la bohemita, que es particularmente adecuada como material de relleno retardante del fuego debido a su pequeño tamaño de grano y alto grado de finura.

En realizaciones preferidas de la invención, para mejorar el rendimiento de aislamiento dieléctrico en húmedo del recubrimiento, los rellenos minerales se vuelven hidrófobos mediante tratamiento con un compuesto de silano. Pueden usarse diversos silanos de acuerdo con la invención, tales como un alcoxisilano, en particular viniltrimetoxietoxisilano, viniltri-(2-metoxietoxi)silano, feniltri-(2-metoxietoxi)silano, metiltri-troxisilano, etilmetiltri-(2-metoxietoxi)silano, dimetildietoxisilano, etiltrimetoxisilano, viniltri-troxisilano y viniltrimetoxisilano.

En la realización más preferida, los rellenos minerales se vuelven hidrófobos mediante tratamiento con un tratamiento de superficie con silano oligomérico, por ejemplo, un oligómero de viniltri-troxisilano y propiltri-troxisilano o un oligómero de viniltrimetoxisilano y propiltrimetoxisilano. Estos oligómeros tienen un contenido de vinilo eficaz de entre 8% en peso y 20% en peso, preferiblemente entre 10 y 12% en peso.

En una realización preferida de la presente invención, los rellenos retardantes de llama preferidos, antes de combinarse o mezclarse intensivamente con todos los demás ingredientes del recubrimiento final, se tratan en superficie independientemente usando un proceso de recubrimiento por lotes o continuo para hacer reaccionar el alcoxisilano preferido con la superficie del relleno mineral mediante una reacción de hidrólisis para mejorar adicionalmente el rendimiento eléctrico en húmedo del recubrimiento. La práctica común es inyectar el líquido puro en el relleno seco y dejar que el calor aplicado por fricción o externamente acelere la hidrólisis y posterior liberación de subproductos alcohólicos tales como etanol o metanol.

Para mejorar adicionalmente el rendimiento dieléctrico en húmedo del recubrimiento, el contenido de relleno global incluye una cantidad de un aluminosilicato calcinado tratado en superficie con alcoxisilano con estructura de caolinita debido a su baja constante dieléctrica respecto a los minerales hidratados. Este mineral no confiere propiedades retardantes de llama al recubrimiento distintas de tener un efecto de dilución.

Como ejemplo de la eficacia del tratamiento preferido sobre el hidróxido de magnesio en ausencia de otros auxiliares retardantes del fuego, se ilustran en los ejemplos siguientes las mejoras de las propiedades de envejecimiento eléctrico en húmedo a largo plazo.

40 D. Auxiliares retardantes del fuego

Además del relleno, se añade también un retardante del fuego al recubrimiento. Los auxiliares retardantes de llama generales incluyen borato de cinc, estannato de cinc, molibdato de cinc básico, molibdato de cinc y calcio, óxido de cinc, silicatos estructurados hidratados e hidrotalcita aniónica sintética. De estos, un agente carbonizador basado en estaño, el estannato de cinc, es el retardante de llama preferido.

La cantidad de auxiliar retardante de llama por 100 partes en peso de polímero es preferiblemente de 3 a 20 partes en peso, más preferiblemente de 5 a 18 partes en peso. Cuando la cantidad anterior es menor de 3 partes en peso, el efecto sobre el retardo de llama es insuficiente. Cuando supera 20 partes en peso, el retardo de llama no se mejora ya más, y dicha gran cantidad es desventajosa para el rendimiento económico.

E. Estabilizantes

Los estabilizantes se usan principalmente para la estabilidad a largo plazo y resistencia a la humedad bajo estrés dieléctrico, específicamente la constante dieléctrica o la capacitancia inductiva específica (CIE). Estos aditivos actúan inmovilizando iones activos y formando sales que son insolubles en agua a altas temperaturas tales como 75 o 90°C. Estos iones están típicamente presentes a niveles de ppm y existen como impurezas en diversos aditivos usados en esta realización. Los ejemplos de estabilizantes incluyen aditivos estabilizantes de plomo tales como ftalato de plomo dibásico y plomo rojo. Es un ejemplo sin plomo la hidrotalcita. El ftalato de plomo dibásico es el estabilizante preferido.

E. Antioxidantes

Los antioxidantes se añaden al recubrimiento para prevenir la degradación oxidativas de polímeros. Son antioxidantes usados comúnmente hidroquinonas, fenoles impedidos, fosfitos, tioésteres, epóxidos y aminas aromáticas. Los antioxidantes preferidos usados en alambres y cables son hidroquinonas y/o fenoles impedidos. Es una hidroquinona común la 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina. Son ejemplos de fenoles impedidos 3,3'-tiodipropionato de diestearilo (DSTDP), difosfito de bis-(2,4-di-*terc*-butil)pentaeritritol, difosfito de tris-(2,4-di-*terc*-butil)fenilo, sal de cinc de 2-mercaptotoluimidazol, 2,2'-tiodietilbis-(2,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo), 2,2'-tiobis-(6-*terc*-butilparacresol) y 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo.

F. Agentes de endurecimiento

Las composiciones de recubrimiento de cable pueden vulcanizarse usando procedimientos de endurecimiento tradicionales tales como procedimientos de vulcanización química, térmica, por humedad, a temperatura ambiente (VTA) y por radiación. Los agentes de endurecimiento empleados en la presente invención pueden ser de endurecimiento por humedad. Generalmente, un endurecimiento por humedad implica disponer las composiciones para endurecer en un baño de agua o cámara de alta humedad. La composición puede endurecerse entonces con el tiempo a temperatura ambiente o endurecerse a una mayor velocidad en un baño de agua caliente o cámara de alta humedad, típicamente a 60-70°C, muy por debajo del punto de fusión de la composición. Se proporcionan descripciones adicionales de los procesos de endurecimiento por humedad en la patente de EE.UU. nº 7.037.459 de Easter, que se incorpora a la presente como referencia.

En una realización preferida, las composiciones de recubrimiento de cable se vulcanizan usando peróxidos orgánicos, peróxido de dicumulo y bis(*terc*-butilperoxi)diisopropilbenceno, o combinaciones de los mismos. Los peróxidos actúan descomponiéndose a la temperatura de endurecimiento, formando radicales libres que extraen entonces un hidrógeno de las moléculas de polímero adyacentes, permitiendo a los polímeros unirse covalentemente entre sí. Para seleccionar los agentes de endurecimiento, es necesario tener en cuenta las temperaturas de descomposición de dichos agentes, para evitar problemas indeseables durante los procesos de mezclado y extrusión. Las cantidades y/o relaciones de agente de endurecimiento para usar se definirán basándose en el tipo de aplicación, porque dependiendo del aumento del contenido de agente de endurecimiento en la fórmula, se mejorarán y/o reducirán las siguientes propiedades.

F. Coagentes

Los coagentes se añaden típicamente a las composiciones poliméricas para ayudar al proceso de reticulación. Esta clase de aditivos es típicamente un producto químico monomérico o un polímero de bajo peso molecular capaz de injertarse en el esqueleto del sistema polimérico básico, polimerizándose con el mismo, o ambos. Los aditivos coagentes se usan comúnmente a niveles relativamente bajos, puesto que pueden afectar a la velocidad de endurecimiento así como al estado de endurecimiento con elastómeros y poliolefinas. Estos niveles de carga pueden oscilar de 0,5 phr a del orden de 20 phr en algunos casos extremos.

La clase de bajo peso molecular de coagentes puede funcionalizarse también con restos químicos que confieren efectos compatibilizadores adicionales a los rellenos, los polímeros básicos o entre ambos. Los grupos funcionales pueden ser anhídrido maleico, grupos hidroxilo, grupos vinilo, grupos amino, grupos epóxido, grupos siloxano, grupos acrílicos, grupos estirénicos, grupos piridínicos y grupos ácido carboxílico. Es de particular interés la clase de copolímero basado en butadieno con vinilestireno.

Los copolímeros de polibutadieno pueden variar en peso molecular, contenido de comonomero y contenido de 1,2-vinilo. El peso molecular se mide mediante la viscosidad en unidades de pascales por segundo (Pa.s) y puede oscilar entre 5 y 100 Pa.s, y preferiblemente entre 10 y 50 Pa.s. Los contenidos de comonomero están comúnmente entre 10 y 50% en peso y preferiblemente entre 15 y 30%. El contenido de 1,2-vinilo puede variar entre 10 y 80%, y preferiblemente entre 15 y 50%.

En una realización preferida, la composición de recubrimiento de cable se mezcla extensivamente con un copolímero de polibutadieno-estireno para potenciar adicionalmente la estabilidad de la RA a largo plazo después de inmersión en agua a 75 y 90°C. Esta mejora de la estabilidad es sinérgica con el efecto de recubrimiento basado en vinilsilano oligomérico.

II. Procesamiento

Después de mezclar, se lleva el material de recubrimiento a un extrusor. El material se alimenta a través de una tolva, se baja a lo largo de un tornillo del extrusor y se empuja a través de un cabezal transversal de la hilera. Al mismo tiempo, se pasa un conductor a través del cabezal transversal de la hilera donde se aplica el material de recubrimiento fundido alrededor del conductor. Este alambre pasa entonces a través de un tubo de vapor de vulcanización continua. Al final del tubo, el alambre se desenrolla y se empaqueta.

En el caso de un cable multiconductor, se enrolla o se trenza un segundo conductor recubierto con el alambre desenrollado. Se pasa entonces el cable a través del cabezal transversal de la hilera una segunda vez, donde se aplica y vulcaniza el recubrimiento externo.

Ejemplos

Ejemplo 1- Comparación de cables recubiertos con composiciones que contienen silano convencional y silano oligomérico

5 Se prepararon composiciones que contienen silano convencional o silano oligomérico según las siguientes formulaciones:

Fórmulas (respecto a las Figuras 1 y 2 y las Tablas 1 y 2)

	Silano convencional	Silano oligomérico
Copolímero de etileno-octeno (densidad 0,87, 1 MI)	92	92
Copolímero de etileno-acetato de vinilo (9% de VA)	8	8
Antioxidante fenólico	1,25	1,25
Dispersión de ftalato de plomo dibásico	7,5	7,5
Arcilla tratada con vinilsilano	20	20
Mg(OH) ₂ tratado con vinilsilano	180	
Struktol WB 222	2	2
Copolímeros de polibutadieno-estireno	3	3
Mg(OH) ₂ tratado con vinilsilano oligomérico		180
Peróxido	<u>1,6</u>	<u>1,6</u>
PHR total	315,4	315,4

10 Se prepararon las composiciones mediante un proceso de pesada sistemática de cada ingrediente material bruto y se cargaron en un mezclador Banbury interno. Se preparó cada composición separadamente mediante trituración y calentamiento por cizalla hasta una temperatura de lote final de aproximadamente 149°C y se descargó y dispuso en un molino de 2 rodillos calentado a 82°C. Se usaron tiras de cada compuesto para preparar un aglomerado troquelado para posterior alimentación a un extrusor equipado con un tubo de vulcanización por vapor. Se llevó a cabo un endurecimiento continuo aproximadamente a 204°C después de aplicar un grosor de 0,11 cm de recubrimiento a un conductor de alambre de cobre 7 de AWG nº 14 pelado.

15 Se ensayaron en cables recubiertos con un recubrimiento basado en silano convencional o silano oligomérico su resistencia al aislamiento y propiedades eléctricas. Se bobinaron ambos conjuntos de alambres y se sumergieron 3,05 m de alambre en un baño de agua calentado a 75 o 90°C y se mantuvieron hasta la terminación del ensayo de envejecimiento de 26 semanas. Excepto para las medidas de duración, se aplicó una tensión eléctrica continua de 600 V de corriente alterna a todas las muestras. Se midieron CIE (capacitancia inductiva específica), RA (resistencia del aislamiento) y tangente de delta a lo largo de la inmersión y se reseñaron en las Tablas 1 y 2 siguientes.

25 Las Tablas 1 y 2 siguientes representan un resumen de las medidas eléctricas que comparan el recubrimiento basado en superficie de silano convencional con el recubrimiento basado en silano oligomérico. Cuando se comparan las medidas en condiciones de 75°C, los valores de CIE (capacitancia inductiva específica) y RA (resistencia del aislamiento) son comparables entre los dos recubrimientos después de 26 semanas de inmersión, mientras que la tangente de delta es ligeramente peor con el recubrimiento basado en silano oligomérico (Tabla 1). Sin embargo, los datos después de 26 semanas de inmersión en agua a 90°C (Tabla 2) demuestran el efecto del recubrimiento basado en silano oligomérico, con una mayor RA y menor tangente de delta a pesar de mostrar una ligera elevación del CIE en comparación con el silano convencional.

30 Las Tablas 1 y 2 reseñan la velocidad máxima de reducción de la RA en el punto que ocurre durante la inmersión de 26 semanas, mientras que las Figuras 1 y 2 ilustran las medidas de RA semanales tomadas a lo largo del periodo de inmersión de 26 semanas a 75 y 90°C, respectivamente. Observando la Tabla 1 y la Figura 1, ambos recubrimientos muestran buena estabilidad de la RA y cumplen con la velocidad máxima de aumento de la RA después de 12 semanas de inmersión de acuerdo con los requisitos de UL44. No se observa una reducción de la estabilidad de la RA hasta la semana 21 (98 días) con el recubrimiento convencional.

35 La Tabla 2 ilustra el efecto del recubrimiento basado en silano oligomérico sobre la RA después de 26 semanas y sobre la velocidad máxima de reducción de la RA para todo el periodo de inmersión. Después de inmersión en agua a 90°C,

ES 2 430 689 T3

mejora significativamente la estabilidad de a RA del recubrimiento basado en silano oligomérico frente al recubrimiento basado en silano convencional.

Tabla 1
Ensayo eléctrico en agua a 75°C

(*Datos a las 26 semanas)	Vinilsilano convencional	Vinilsilano oligomérico	Requisitos
CIE*	4,49	4,71	
RA*	423	507	
Tangente de delta*	4,18	6,61	
Reducción máxima de velocidad de la RA	6%	0%	4% máx.
Permitividad relativa (1 día)	4,49	4,71	6% máx.
Aumento de capacitancia (1-14 días)	-2,09	1,23	3% máx.
Aumento de capacitancia (7-14 días)	0,04	0,55	1,5% máx.

5

Tabla 2
Ensayo eléctrico en agua a 90°C

(*Datos a las 26 semanas)	Vinilsilano convencional	Vinilsilano oligomérico	Requisitos
CIE*	4,58	4,91	
RA*	9	227	
Tangente de delta*	9,55	7,95	
Reducción máxima de velocidad de la RA	56,8%	2,7	4% máx.
Permitividad relativa (1 día)	4,58	4,91	6% máx.
Aumento de capacitancia (1-14 días)	-6,56	-7,55	3% máx.
Aumento de capacitancia (7-14 días)	-0,98	-1	1,5% máx.

Ejemplo 2- Cables recubiertos con composiciones de Mg(OH)₂ tratadas con vinilsilano oligomérico

10 Se prepararon las muestras 1-11 de composición comparativa según las siguientes formulaciones, conteniendo las composiciones 7-11 Mg(OH)₂ tratado con vinilsilano oligomérico:

Fórmulas (respecto de la tabla 3)

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Copolímero de etileno-octeno (densidad 0,87, 1 MI)	100	100	100	100	100	100
Antioxidante fenólico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dispersión de ftalato de plomo dibásico	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Arcilla tratada con vinilsilano	20	20	20	20	20	20
Mg(OH) ₂ tratado con vinilsilano	180	180	180	180	180	180
Struktol WB 222	2	2	2	2	2	2
Polibutadieno terminado con alcoxisilano		3				
Copolímero de polibutadieno-estireno					3	
Polibutadieno terminado con OH			3			
Polibutadieno terminado con MA				3		
Dispersión de vinilsilano oligomérico						2
Peróxido	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>
PHR total	313,2	316,2	316,2	316,2	316,2	315,2

ES 2 430 689 T3

	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
Copolímero de etileno-octeno (densidad 0,87, 1 MI)	100	100	100	100	100
Antioxidante fenólico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dispersión de ftalato de plomo dibásico	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Arcilla tratada con vinilsilano	20	20	20	20	20
Struktol WB 222	2	2	2	2	2
Polibutadieno terminado con alcoxilsilano		3			
Copolímero de polibutadieno-estireno					3
Polibutadieno terminado con OH			3		
Polibutadieno terminado con MA				3	
Mg(OH) ₂ tratado con vinilsilano oligomérico	180	180	180	180	180
Peróxido	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>	<u>2,2</u>
PHR total	313,2	316,2	316,2	316,2	316,2

5 Se prepararon las composiciones comparativas mediante un proceso de pesada sistemática de cada ingrediente material bruto y se cargaron en un mezclador Banbury interno. Se preparó cada composición separadamente mediante trituración y calentamiento por cizalla hasta una temperatura de lote final de aproximadamente 149°C y se descargó y dispuso en un molino de 2 rodillos calentado a 82°C. Se usaron tiras de cada compuesto para preparar un aglomerado troquelado para posterior alimentación a un extrusor equipado con un tubo de vulcanización por vapor. Se llevó a cabo un endurecimiento continuo aproximadamente a 204°C después de aplicar un grosor de 0,11 cm de recubrimiento a un conductor de alambre de cobre 7 AWG n° 14 pelado.

10 Se ensayaron en cables recubiertos con las composiciones comparativas el cambio de velocidad de regresión de la resistencia del aislamiento entre las semanas 19 y 24 a 75 y 90°C. Como puede observarse por los datos de la Tabla 3, se demuestran potenciaciones adicionales de la actividad de la RA después de la inmersión en ambas aguas a 75 y 90°C mediante el uso de polibutadienos funcionalizados. Comparando las temperaturas de inmersión de 75 y 90°C, el copolímero de polibutadieno-estireno combinado con el recubrimiento basado en vinilsilano oligomérico muestra la mejor estabilidad de la RA (muestras 5 frente a 12 para cada temperatura). Con la adición del copolímero de polibutadieno-estireno, la estabilidad de la RA mejora a un nivel que permite el cumplimiento de los requisitos de RA a largo plazo de DL 44 a 900°C y es más consistente a lo largo de ambas temperaturas de inmersión (muestras 1 y 7 para cada temperatura).

Tabla 3

Velocidad de cambio de regresión de la RA a 75°C a entre 19 y 24 semanas

20 *El límite máximo es -4% de velocidad de cambio/semana*

Nº	Tipo de relleno	Tipo de coagente	Velocidad de cambio/semana
1	Vinilsilano	Ninguno	-8,81
2	Vinilsilano	Polibutadieno terminado con alcoxilsilano	-6,58
3	Vinilsilano	Polibutadieno terminado con OH	-7,89
4	Vinilsilano	Polibutadieno terminado con MA	-18,49
5	Vinilsilano	Copolímero de polibutadieno-estireno	1,8
6	Vinilsilano + vinilsilano oligomérico	Ninguno	6,4
7	12% de vinilsilano oligomérico	Ninguno	-5,64
8	12% de vinilsilano oligomérico	Polibutadieno terminado con alcoxilsilano	-3,42
9	12% de vinilsilano oligomérico	Polibutadieno terminado con OH	-4,72
10	12% de vinilsilano oligomérico	Polibutadieno terminado con MA	-15,33
11	12% de vinilsilano oligomérico	Copolímero de polibutadieno-estireno	-0,3

ES 2 430 689 T3

Velocidad de cambio de regresión de la RA a 90°C a entre 19 y 24 semanas

Nº	Tipo de relleno	Tipo de coagente	Velocidad de cambio, %
1	Vinilsilano	Ninguno	-5,79
2	Vinilsilano	Polibutadieno terminado con alcoxilsilano	-5,08
3	Vinilsilano	Polibutadieno terminado con OH	-1,52
4	Vinilsilano	Polibutadieno terminado con MA	-21,47
5	Vinilsilano	Copolímero de polibutadieno-estireno	-11,4
6	Vinilsilano + vinilsilano oligomérico	Ninguno	-5,8
7	12% de vinilsilano oligomérico	Ninguno	-1,32
8	12% de vinilsilano oligomérico	Polibutadieno terminado con alcoxilsilano	-7,95
9	12% de vinilsilano oligomérico	Polibutadieno terminado con OH	-2,05
10	12% de vinilsilano oligomérico	Polibutadieno terminado con MA	-6,92
11	12% de vinilsilano oligomérico	Copolímero de polibutadieno-estireno	-1,2

Nota: Cada medida se llevó a cabo por triplicado.

Ejemplo 3- Retardo del fuego de cables recubiertos con composiciones de Mg(OH)₂ recubierto de vinilsilano oligomérico

5 Se produjeron las muestras de composición comparativa A-E según las siguientes formulaciones, conteniendo las composiciones B-D Mg(OH)₂ tratado con vinilsilano oligomérico:

Fórmulas (respecto del retardo del fuego)

	A	B	C	D	E
Copolímero de etileno-octeno (densidad 0,87, 1 MI)	92	90	90	90	100
Copolímero de etileno-acetato de vinilo (9% de VA)	8			5	
Copolímero de etileno-acrilato de butilo (17% de BA)		10	10	5	
Antioxidante fenólico	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Dispersión de ftalato de plomo dibásico	7,5	7,5	7,5		7,5
Arcilla tratada con vinilsilano			20		20
Bohemita tratada con silano oligomérico	20	20		20	
Mg(OH) ₂ tratado con vinilsilano	180				180
Struktol WB 222	2	2	2	2	2
Copolímero de poliisopreno-vinilpiridina		3			
Terpolímero de poliisopreno-estireno-vinilpiridina			3	3	
Copolímero de polibutadieno-estireno					3
Estannato de cinc	5	5	5	2,5	
Mg(OH) ₂ tratado con vinilsilano oligomérico		180	180	180	
Borato de cinc				2,5	
Peróxido	<u>1,6</u>	<u>1,6</u>	<u>1,6</u>	<u>1,6</u>	<u>1,6</u>
PHR total	317,4	320,4	320,4	312,9	315,4

5 Se prepararon las composiciones mediante un proceso de pesada sistemática de cada ingrediente material bruto y se cargaron en un mezclador Banbury interno. Se preparó cada composición separadamente mediante trituración y calentamiento por cizalla hasta una temperatura de lote final de aproximadamente 149°C y se descargó y dispuso en un molino de 2 rodillos calentado a 82°C. Se usaron tiras de cada compuesto para preparar un aglomerado troquelado para posterior alimentación a un extrusor equipado con un tubo de vulcanización por vapor. Se llevó a cabo un endurecimiento continuo aproximadamente a 204°C después de aplicar un grosor de 0,11 cm de recubrimiento a un conductor de alambre de cobre 7 AWG nº 14 pelado.

10 Se ensayó el retardo de llama de cables recubiertos con las composiciones A-E como se muestra en la Tabla 4. Se montó verticalmente un espécimen de 45,7 cm en un recinto exento de aspiración, se aplicó una fuente de llama durante 15 segundos y se retiró durante 15 segundos durante 5 ciclos. La fuente de llama es una fuente quemadora de 500 W con una llama de 40 mm generada por una mezcla de aire y metano controlada mediante el uso de un caudalímetro y manómetro. Se aplica la llama del quemador a un ángulo de 45°C del plano vertical y en el centro del espécimen.

15 Para conseguir el cumplimiento, el espécimen debe autoextinguirse al cabo de 60 segundos después de cada aplicación de llama y no debe emitir gotitas de tal modo que arda una capa de algodón debajo del espécimen. La muestra no debe propagar tampoco la llama a una altura tal que un indicador de papel Kraft se quemé más de un 25% de su superficie.

Tabla 4

MUESTRA:		A					
APLICACIÓN DEL QUEMADOR		MUESTRA 1 (S)	MUESTRA 2 (S)	MUESTRA 3 (S)	MUESTRA 4 (S)	MUESTRA 5 (S)	RESULTADO
1		0	0	1			
2		0	5	3			
3		3	2	5			
4		5	12	60			
5		12	60				
QUEMA INDICADOR	DE	NO	NO	NO			
QUEMA ALGODÓN	DE	NO	NO	NO			
RESULTADO		PASA	FALLA	PASA			FALLA
COMENTARIOS:	La llama se propaga continuamente hacia arriba por el alambre sobre la tercera aplicación						

MUESTRA:		B					
APLICACIÓN DEL QUEMADOR		MUESTRA 1 (S)	MUESTRA 2 (S)	MUESTRA 3 (S)	MUESTRA 4 (S)	MUESTRA 5 (S)	RESULTADO
1		0	0	0	0	0	
2		0	3	0	0	0	
3		5	3	3	1	35	
4		8	0	34	0	0	
5		0	0	0	0	0	
QUEMA INDICADOR	DE	NO	NO	NO	NO	NO	
QUEMA ALGODÓN	DE	NO	NO	NO	NO	NO	
RESULTADO		PASA	PASA	PASA	PASA	PASA	PASA
COMENTARIOS:	Pocas o ninguna chispa cuando la llama se aplica durante la 2ª y 3ª aplicaciones						
	La llama parece arremolinarse alrededor de la muestra						

ES 2 430 689 T3

MUESTRA: C							
APLICACIÓN DEL QUEMADOR	DE	MUESTRA 1 (S)	MUESTRA 2 (S)	MUESTRA 3 (S)	MUESTRA 4 (S)	MUESTRA 5 (S)	RESULTADO
1		0	0				
2		1	3				
3		19	23				
4		15	10				
5		0	0				
QUEMA INDICADOR SÍ/NO	DE	NO	NO				
QUEMA ALGODÓN SÍ/NO	DE	NO	NO				
RESULTADO		PASA	PASA				PASA
COMENTARIOS:	La llama oscila sobre la superficie en dirección tanto ascendente como descendente						

MUESTRA: D							
APLICACIÓN DEL QUEMADOR	DE	MUESTRA 1 (S)	MUESTRA 2 (S)	MUESTRA 3 (S)	MUESTRA 4 (S)	MUESTRA 5 (S)	RESULTADO
1		2	0				
2		0	1				
3		0	1				
4		4	60				
5		60					
QUEMA INDICADOR SÍ/NO	DE	SÍ	NO				
QUEMA ALGODÓN SÍ/NO	DE	NO	NO				
RESULTADO		FALLA	FALLA				FALLA
COMENTARIOS:	La llama pasa sobre la muestra a medida que se propaga hacia arriba por el alambre						

MUESTRA: E							
APLICACIÓN DEL QUEMADOR	DE	MUESTRA 1 (S)	MUESTRA 2 (S)	MUESTRA 3 (S)	MUESTRA 4 (S)	MUESTRA 5 (S)	RESULTADO
1		10	1	1			
2		60	60	60			
3							
4							
5							
QUEMA INDICADOR SÍ/NO	DE	NO	NO	SI			
QUEMA ALGODÓN SÍ/NO	DE	NO	NO	NO			
RESULTADO		FALLA	FALLA	FALLA			FALLA
COMENTARIOS:							

5 Como puede observarse en la Tabla 4, los cables recubiertos con las muestras B y C pasaron el ensayo de retardo de llama. Se consigue una formación suficiente de carbonización mediante un efecto sinérgico entre el hidróxido de magnesio, copolímero de polietileno-acrilato de butilo y estannato de cinc para suprimir la llama y autoextinguirse

(muestra C). Se consigue una potenciación adicional mediante la combinación sinérgica de hidróxido de magnesio, copolímero de polietileno-acrilato de butilo, estannato de cinc y aluminio monohidratado (bohemita).

La invención se ha dado a conocer e ilustrado ampliamente con referencia a realizaciones representativas descritas anteriormente. Los especialistas en la materia reconocerán que pueden realizarse diversas modificaciones a la presente invención sin apartarse del espíritu y alcance de la misma.

5

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento de cable extruido que comprende:
 - (a) un polímero básico que contiene una poliolefina o un caucho sintético;
 - (b) al menos un 5% en peso del polímero total de un copolímero de etileno que contiene oxígeno;
- 5 (c) un retardante del fuego seleccionado del grupo consistente en borato de cinc, estannato de cinc, molibdato de cinc básico, molibdato de cinc y calcio, óxido de cinc, silicatos estructurados hidratados, hidrotalcita aniónica sintética; y
- (d) al menos un 60% en peso de una combinación sinérgica de hidróxido de magnesio y aluminio monohidratado.
2. El recubrimiento de cable de la reivindicación 1, en el que el hidróxido de magnesio y el aluminio monohidratado se tratan con silano oligomérico.
- 10 3. El recubrimiento de cable según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el polímero básico es una poliolefina.
4. El recubrimiento de cable según la reivindicación 3, en el que la poliolefina se selecciona del grupo consistente en: polietilenos, copolímeros de etileno y α -olefinas y copolímeros de etileno y acetatos de vinilo o acrilatos de vinilo, y elastómeros termoplásticos
- 15 5. El recubrimiento de cable según la reivindicación 3, en el que la poliolefina se selecciona del grupo consistente en: polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de densidad media y polipropileno.
6. El recubrimiento de cable según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el polímero básico es un caucho sintético.
- 20 7. El recubrimiento de cable según la reivindicación 6, en el que el caucho sintético se selecciona del grupo consistente en: poliisopreno, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno (SBR) y caucho de etileno-propileno-monómero diénico.
8. El recubrimiento de cable según cualquier reivindicación precedente, en el que el retardante de llama es estannato de cinc.
- 25 9. El recubrimiento de cable según cualquier reivindicación precedente, en el que el copolímero de etileno que contiene oxígeno se selecciona del grupo consistente en: copolímeros de etileno-acetato de vinilo, etileno-acrilato de metilo, etileno-acrilato de etilo y etileno-acrilato de butilo.
10. El recubrimiento de cable según cualquier reivindicación precedente, en el que la relación de hidróxido de magnesio a hidróxido de aluminio es de 9 a 1.
- 30 11. Un cable que comprende un conductor y un recubrimiento formado a partir de una composición según cualquier reivindicación precedente.
12. Un procedimiento de producción de un cable que comprende las etapas de:
 - (a) extruir una composición de recubrimiento alrededor de un conductor eléctrico, en el que dicho recubrimiento comprende un polímero básico, al menos un 5% en peso del polímero total de copolímero de etileno que contiene oxígeno, un retardante del fuego y al menos un 60% en peso de una combinación sinérgica de hidróxido de magnesio y aluminio monohidratado; y
- 35 (b) vulcanizar el recubrimiento.
13. El procedimiento de producción de un cable según la reivindicación 12, en el que dicha composición de recubrimiento comprende adicionalmente uno o más características como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11.
- 40 14. Uso de un recubrimiento de cable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para proporcionar un cable de bajo nivel de humos, resistente al fuego y resistente a la humedad.

FIG. 1
RESISTENCIA DEL AISLAMIENTO (RA)
EN AGUA A 75°C

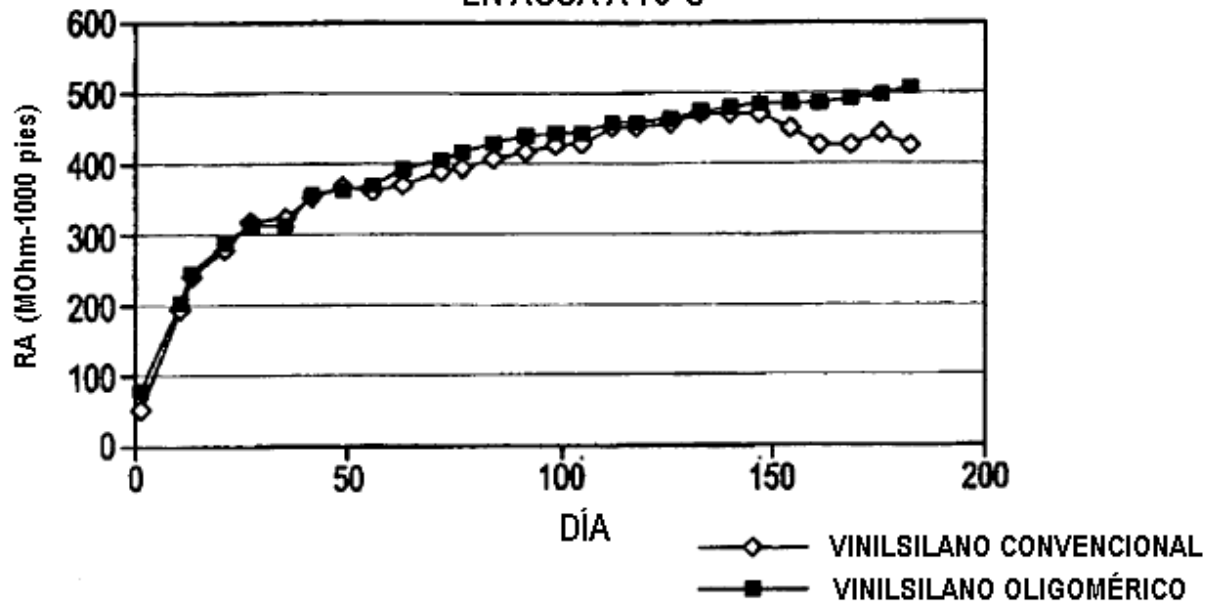


FIG. 2
RESISTENCIA DEL AISLAMIENTO (RA)
EN AGUA A 90°C

