

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 479**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2011 E 11004674 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2532707**

54 Título: **Composición polimérica retardante de la llama**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.08.2016

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**PRIETO, OSCAR;
LOYENS, WENDY;
COSTA, FRANCIS;
KARLSSON, LINUS y
GREN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 579 479 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 retardante de la llama

- 5 La presente invención se refiere a una composición polimérica retardante de la llama, a un alambre o cable que comprende dicha composición polimérica retardante de la llama y a la utilización de dicha composición para la fabricación de una capa, de manera preferente, una capa de revestimiento de un alambre o cable.
- 10 Un cable o alambre eléctrico típico comprende, en general, uno o más conductores en el núcleo del cable, que está rodeado por una o más capas o vainas de aislamiento de material polimérico. El núcleo es habitualmente de cobre o aluminio, pero también puede ser no metálico, rodeado por una serie de diferentes capas poliméricas, cada una con una función específica, por ejemplo, una capa de protección semiconductor, una capa de aislamiento, una capa de protección de cinta metálica y una camisa polimérica. Cada capa puede proporcionar más de una función. Por ejemplo, un alambre o cable de baja tensión está rodeado a menudo por una única capa polimérica que sirve como una capa aislante y una camisa externa, mientras que un cable y un alambre de tensión media a muy elevada están a menudo rodeados, como mínimo, por capas de aislamiento y revestimiento separadas. Un cable eléctrico puede estar rodeado, por ejemplo, por una primera capa polimérica de protección semiconductor, una capa polimérica de aislamiento, una segunda capa polimérica de revestimiento semiconductor, una protección de cinta metálica y una camisa polimérica.
- 15 Para los cables eléctricos se ha utilizado una amplia variedad de materiales poliméricos como materiales aislantes eléctricos y materiales protectores semiconductores. Dichos materiales poliméricos, además de tener propiedades dieléctricas adecuadas, también deben ser duraderos y deben retener sustancialmente sus propiedades iniciales para tener un rendimiento eficaz y seguro durante muchos años de servicio. Dichos materiales también tienen que cumplir los estrictos requisitos de seguridad establecidos en las normas internacionales. En particular, un solo cable o un haz de cables, no deben arder por sí mismos o transmitir el fuego; los gases de combustión de un cable deben ser tan inofensivos como sea posible para los seres humanos, los gases de humo y de combustión formados no deben ocultar rutas de escape o ser corrosivos.
- 20 Los retardantes de la llama son productos químicos utilizados en polímeros que inhiben o resisten la propagación del fuego. Para mejorar la resistencia a la llama de las composiciones poliméricas a utilizar en alambres o cables, en primer lugar se añadieron compuestos que contienen haluros al polímero. Sin embargo, estos compuestos tienen la desventaja de que, después de la combustión, se liberan gases peligrosos y corrosivos como haluros de hidrógeno.
- 25 Posteriormente, una estrategia para lograr propiedades elevadas como retardante de la llama en composiciones poliméricas sin halógenos ha sido añadir grandes cantidades, habitualmente del 50 al 60% en peso de cargas inorgánicas, tales como compuestos hidratados y con hidroxilos. Dichas cargas, que incluyen $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se descomponen endotérmicamente a temperaturas entre 200 y 600°C, liberando gases inertes. El inconveniente de la utilización de grandes cargas es el deterioro de la procesabilidad y las propiedades mecánicas de la composición polimérica.
- 30 Por lo tanto, existe un continuo interés por la identificación de composiciones poliméricas sin halógenos que cumplan con la norma de retardante de la llama, a la vez que presentan propiedades mecánicas superiores. Al mismo tiempo, la composición polimérica se debe fabricar de manera más eficiente y menos costosa.
- 35 La composición polimérica, según la presente invención, presenta la ventaja de no presentar esencialmente emisión de gases nocivos y de combinar propiedades excelentes como retardante de la llama, muy buenas propiedades mecánicas, buena procesabilidad, buena flexibilidad y resistencia a la deformación por presión.
- 40 La composición polimérica retardante de la llama, según la presente invención, es tal como se define en la reivindicación 1.
- Según una realización preferente, el copolímero de etileno (A) es un copolímero de metacrilato y etileno (EMA).
- 45 De manera preferente, el copolímero de etileno (B) comprende unidades de comonomero derivadas de α -olefina C_4 a C_{12} , de manera más preferente, de α -olefina C_8 a C_{12} . En una realización de la presente invención, la α -olefina es octeno.
- 50 De manera preferente, el copolímero de etileno (B) está presente en una cantidad entre el 3 y el 20% en peso de la composición polimérica total, de manera preferente entre el 7 y el 15% en peso.
- La carga mineral sin halógenos (C) tiene, de manera preferente, una temperatura de descomposición por encima de 200°C.
- 55 El homopolímero o copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico (D) está presente, de manera preferente, en la composición en una cantidad del 1 al 10% en peso de la composición polimérica total.

De manera preferente, el comonómero del homopolímero o copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico (D) es una α -olefina. Según una realización preferente, las unidades de anhídrido maleico están injertadas en un esqueleto de homopolímero o copolímero de etileno.

5 De manera preferente, el esqueleto de homopolímero o copolímero de etileno es un polietileno de baja densidad, un polietileno lineal de baja, media o alta densidad y polietileno de muy baja densidad.

10 La composición puede comprender además un copolímero de etileno (E) que tiene una densidad entre 0,912 y 0,940 g/cm³. De manera preferente, el copolímero de etileno (E) comprende unidades de comonómero derivadas de α -olefina C₃ a C₁₂.

15 De manera preferente, el copolímero de etileno (E) está presente en una cantidad entre el 1 y el 7% en peso, de manera más preferente, del 2 al 5% en peso de la composición polimérica total.

Según una realización preferente, una composición polimérica retardante reivindica la característica de una resistencia a la presión en caliente/indentación por debajo del 50%.

20 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un alambre o cable que comprende la composición descrita anteriormente. De manera preferente, el alambre o cable comprende una capa de revestimiento que comprende la composición descrita anteriormente. De manera conveniente, dicho alambre o cable se utiliza en la construcción de edificios.

25 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a la utilización de la composición descrita anteriormente en la fabricación de una capa de un alambre o un cable.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para fabricar la composición descrita anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento la combinación de la composición polimérica a una temperatura de hasta 235°C.

30 Descripción detallada

La composición polimérica retardante de la llama, según la presente invención, comprende un copolímero de etileno (A) que comprende grupos polares seleccionados entre el grupo que comprende ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, acetatos y acetatos de vinilo. De manera más preferente, los grupos polares se seleccionan entre el grupo que comprende acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y acetatos de vinilo. De manera incluso más preferente, los grupos polares se seleccionan entre el grupo que comprende acrilatos de alquilo C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo C₁ a C₆ y acetatos de vinilo. De manera aún más preferente, los grupos polares se seleccionan entre el grupo que comprende acrilatos de alquilo C₁ a C₄, tales como metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo.

40 Por ejemplo, las unidades de monómero polares se pueden seleccionar entre el grupo de ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, etilo y butilo, y acetato de vinilo. En una realización particularmente preferente, (A) es un copolímero de acrilato y etileno, en una realización más preferente, (A) es un copolímero de acrilato de metilo y etileno (EMA).

50 De manera preferente, el copolímero de etileno (A) que comprende grupos polares se prepara mediante copolimerización de etileno y, como mínimo, un comonómero polar mencionado anteriormente. Sin embargo, también se puede producir mediante el injerto del grupo polar en el esqueleto del homopolímero o copolímero.

55 Cuando el copolímero polar se prepara mediante copolimerización de etileno con un comonómero polar, esto se realiza, de manera preferente, en un procedimiento a alta presión que da lugar a un copolímero de etileno de baja densidad o en un procedimiento a baja presión en presencia de cualquier catalizador adecuado, por ejemplo un catalizador de cromo, Ziegler-Natta o de sitio único.

De manera preferente, el componente (A) tiene un contenido de comonómero polar del 10 al 35% en peso, de manera más preferente, del 15 al 30% en peso o, de manera incluso más preferente, del 15 al 25% en peso.

60 De manera preferente, el componente (A) tiene un índice de fluidez MFR (190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 50 g/10 min, de manera más preferente, de 0,2 a 10 g/10 min y, de la manera más preferente, de 0,2 a 3,0 g/10 minutos.

65 En la composición de la presente invención, de manera preferente, la cantidad de componente (A) es del 5 al 40% en peso de la composición polimérica total, de manera más preferente, es del 15 al 25% en peso y, de la manera más preferente, es del 17 al 22% en peso.

La composición polimérica, según la presente invención, comprende además un copolímero de etileno (B) que tiene

una densidad entre 0,860 y 0,910 g/cm³ preparado con un catalizador de sitio único. De manera preferente, el polietileno (B) tiene una densidad entre 0,870 y 0,905 g/cm³, de manera más preferente, entre 0,875 y 0,900 g/cm³.

5 El copolímero de etileno (B) se puede preparar en un procedimiento a baja presión mediante la utilización de una clase de catalizadores de olefina altamente activos conocidos como metalocenos, de manera preferente, los basados en metales de transición del grupo IV B, circonio, titanio y hafnio.

10 El copolímero de etileno (B) comprende, de manera conveniente, unidades de comonomero derivadas de α -olefina C₄ a C₁₂, de manera más preferente, de α -olefina C₈ a C₁₂. De manera incluso más preferente, las unidades de comonomero de copolímero de etileno (B) comprenden unidades de comonomero derivadas de una o más α -olefinas C₄ a C₁₂, de manera más preferente, de α -olefinas C₈ a C₁₂. En una realización de la presente invención, la α -olefina es octeno. Mediante la utilización de octeno, aumenta el punto de fusión del copolímero (B) y disminuye la pegajosidad.

15 Según una realización de la presente invención, el polietileno (B) tiene un punto de fusión, como mínimo, de 65°C y por debajo de 110°C.

20 El polietileno (B) está presente, de manera preferente, en una cantidad entre el 3 y el 20% en peso de la composición polimérica total, de manera preferente, entre el 7 y el 15% en peso.

25 La composición polimérica retardante de la llama de la presente invención comprende además una carga mineral sin halógenos (C) que comprende huntita y/o hidromagnesita. La huntita CaMg₃(CO₃)₄ y la hidromagnesita Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O se clasifican como minerales de carbonato que no tienen estructuras de hidróxidos metálicos simples como otros minerales retardantes de la llama.

La descomposición endotérmica de estos compuestos se inicia muy por encima de 200°C y libera vapor de agua y dióxido de carbono y da lugar a óxido de Ca y Mg como productos finales sólidos. La fracción (C) está, de manera preferente, recubierta.

30 La carga específica utilizada en la composición de la presente invención permite la combinación de la composición polimérica a una temperatura de hasta 235°C, lo cual proporciona una ventana de procesamiento mucho más grande en comparación con la carga conocida Al(OH)₃ que tiene una temperatura máxima de combinación de 180°C.

35 De manera más preferente, la carga mineral sin halógenos (C) comprende una mezcla, como mínimo, del 20% en peso de la composición polimérica total de huntita e hidromagnesita y, de manera incluso más preferente, la carga mineral sin halógenos (C) comprende una mezcla, como mínimo, del 20% en peso de la composición polimérica total de huntita y, como mínimo, del 55% en peso de la composición polimérica total de hidromagnesita.

40 La carga mineral está presente, de manera preferente, en la composición de la presente invención en una cantidad del 30 al 80% en peso, de manera preferente, del 45 al 70% en peso y, de manera más preferente, del 55 al 67% en peso de la composición polimérica total.

45 La composición polimérica retardante de la llama, según la presente invención, comprende además un homopolímero o copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico (D) como agente de acoplamiento.

50 El término "modificado", en el contexto de la presente invención, significa que el componente (D) se puede producir mediante la copolimerización de etileno, unidades de anhídrido maleico y, de manera opcional, comonomeros adicionales, o mediante el injerto de las unidades de anhídrido maleico en el esqueleto de homopolímero o copolímero de etileno. De manera más conveniente, se injertan unidades de anhídrido maleico en el esqueleto de homopolímero o copolímero de etileno.

55 En el caso de que el esqueleto, antes del injerto, sea un copolímero de etileno, los comonomeros adecuados pueden comprender grupos polares seleccionados entre el grupo que comprende ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, acetatos y ésteres de vinilo o α -olefinas. De manera preferente, el comonomero es una α -olefina. De manera preferente, la α -olefina se selecciona entre el grupo que comprende α -olefina C₃ a C₁₂, de manera más preferente, α -olefina C₄ a C₈.

60 De manera preferente, el esqueleto de homopolímero o copolímero de etileno es un polietileno de baja densidad, un polietileno lineal de baja, media o alta densidad y un polietileno de muy baja densidad. Según una realización preferente, el esqueleto de homopolímero o copolímero de etileno es un polietileno de baja densidad, y de la manera más preferente, es un polietileno lineal de baja densidad.

65 Sin embargo, si el componente (D) se produce mediante la copolimerización de etileno, unidades de anhídrido maleico y comonomeros adicionales, dichos comonomeros adicionales también pueden comprender grupos polares

seleccionados entre el grupo que comprende ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, acetatos y ésteres vinílicos o α -olefinas. De manera preferente, el comonómero es una α -olefina. De manera preferente, la α -olefina se selecciona entre el grupo que comprende α -olefina C₃ a C₁₂, de manera más preferente, α -olefina C₄ a C₈.

5 Las densidades preferentes del componente (D) son densidades no superiores a 930 g/cm³. El componente (D) tiene, de manera preferente, una densidad entre 0,890 y 0,930 g/cm³, de manera más preferente, entre 0,900 y 0,920 g/cm³.

10 De manera preferente, la cantidad de unidades derivadas de anhídrido maleico en el homopolímero o copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico es del 0,5 al 48% en peso, de manera más preferente, del 1 al 5% en peso, de la manera más preferente, del 2 al 4% en peso.

15 Es preferente que el homopolímero o copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico (D) esté presente en la composición polimérica retardante de la llama en una cantidad de hasta el 10% en peso, de manera más preferente, en una cantidad del 1 al 8% en peso y, de la manera más preferente, en una cantidad del 2,0 al 6% en peso de la composición polimérica total.

20 El homopolímero o copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico (D) tiene, de manera preferente, un índice de fluidez MFR (190°C, 2,16 kg) de 0,1 a 5,0 g/10 min, de manera más preferente, de 0,5 a 4,0 g/10 min y, de la manera más preferente, de 1,0 a 2,5 g/10 min.

25 La composición polimérica de la presente invención puede comprender además un copolímero de etileno (E) que tiene una densidad entre 0,912 y 0,940 g/cm³, de manera preferente, entre 0,912 y 0,930 g/cm³ y, de manera más preferente, entre 0,915 y 0,920 g/cm³. De manera preferente, el copolímero de etileno (E) comprende unidades de comonómero derivadas de α -olefina C₄ a C₈, de manera más preferente, las unidades de comonómero comprenden una o más unidades de comonómero derivadas de α -olefina C₄ a C₈.

30 De manera preferente, el copolímero de etileno (E) se prepara mediante polimerización a baja presión. El copolímero de etileno (E) se puede preparar en un procedimiento de polimerización a baja presión mediante la utilización de una clase de catalizadores de olefinas altamente activos conocidos como metalocenos, de manera preferente, los basados en metales de transición del grupo IV B, tales como circonio, titanio y hafnio. En una realización preferente, el copolímero de etileno (E) tiene una resistencia a la tracción, como mínimo, de 8 MPa. Un copolímero de etileno preferente (E) es polietileno lineal de baja densidad.

35 De manera preferente, el copolímero de etileno (E) está presente en una cantidad entre el 1 y el 7% en peso de la composición polimérica total, de manera más preferente, del 2 al 5% en peso.

40 La composición de la presente invención puede comprender además un agente auxiliar del procesamiento y/o un agente de secado.

45 Los agentes de secado adecuados son, por ejemplo, gel de sílice, CaO, CaSO₄, tamices moleculares. De manera preferente, se utiliza CaO como agente de secado. De manera preferente, un agente de secado está presente en la composición en una cantidad del 0,01 al 2% en peso, de manera más preferente, entre el 0,05 y el 1% en peso, de la manera más preferente, entre el 0,1 y el 0,7% en peso de la composición polimérica total.

50 Los agentes auxiliares de procesamiento adecuados son los conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, los polipropilenos de bajo peso molecular. De manera preferente, se utiliza un catalizador de metaloceno a base de cera de polipropileno como agente auxiliar de procesamiento. De manera preferente, un agente auxiliar de procesamiento está presente en la composición en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, de manera más preferente, entre el 0,05 y el 7% en peso, de la manera más preferente, entre el 1 y el 5% en peso de la composición polimérica total.

55 Además de los componentes descritos anteriormente, las composiciones de la presente invención también pueden contener aditivos convencionales adicionales, tales como, por ejemplo, antioxidantes y estabilizantes de UV, en pequeñas cantidades. Dichos aditivos están presentes, en general, en una cantidad de no más del 5,0% en peso, de manera preferente, no más del 3,0% en peso y, de manera más preferente, no más del 1,0% en peso de la composición total. Como antioxidante, se pueden utilizar fenoles impedidos estéricamente o semiimpedidos estéricamente, aminas aromáticas, aminas alifáticas impedidas estéricamente, fosfatos orgánicos, compuestos tio y mezclas de los mismos.

60 La composición retardante de la llama, según la presente invención, se puede utilizar en muchas y diversas aplicaciones y productos. Las composiciones se pueden, por ejemplo, moldear, extruir o, en cualquier caso, conformar en moldes, láminas y fibras.

65 A partir de la composición polimérica de la presente invención, se puede preparar un artículo con múltiples capas en el que, como mínimo, una capa comprende dicha composición polimérica. De manera preferente, el artículo con

múltiples capas es un alambre o cable. De manera preferente, el alambre o cable comprende una capa de revestimiento que comprende la composición descrita anteriormente. De manera preferente, dicho alambre o cable se utiliza en la construcción de edificios.

5 En el contexto de la presente invención, un alambre o cable se define como un cable que transfiere energía trabajando a cualquier voltaje. El voltaje aplicado al cable puede ser alterno (CA), continuo (CC), o transitorio (impulso). Según una realización de la presente invención, el artículo con múltiples capas es un alambre o cable que trabaja a voltajes inferiores a 1 kV, de manera preferente, el artículo con múltiples capas es un cable para ser utilizado en construcciones de edificios.

10 La composición polimérica retardante de la llama, según la presente invención, se prepara, de manera preferente, mezclando entre sí los componentes mediante la utilización de cualquier medio adecuado, tal como un aparato de combinación o mezcla convencional, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos o una extrusora de doble tornillo, coamasadora Buss.

15 Aunque habitualmente la temperatura de mezcla está habitualmente en un intervalo de 120°C a 200°C y no es superior para evitar la descomposición de la carga retardante de la llama, la composición polimérica de la presente invención permite alcanzar una temperatura de mezcla de hasta 235°C.

20 La composición polimérica retardante de la llama, según la presente invención, se extruye, de manera preferente, para formar una capa retardante de la llama de un alambre o cable. Esto se realiza, de manera preferente, a una velocidad lineal, como mínimo, de 20 m/min, de manera más preferente, como mínimo, 50 m/min. La presión utilizada para la extrusión es de 50 a 500 bar.

25 Cuando se fabrica un cable eléctrico mediante extrusión, la composición polimérica se puede aplicar sobre el conductor metálico y/o, como mínimo, una capa de recubrimiento del mismo, por ejemplo, una capa semiconductor o una capa aislante.

30 Las muestras de ensayo preparadas con la composición polimérica retardante de la llama de la presente invención muestran buenas propiedades mecánicas.

En particular, las muestras no envejecidas presentan buenas propiedades mecánicas expresadas en una resistencia a la tracción superior a 10 MPa y un alargamiento a rotura superior al 125%.

35 Dichas muestras presentan al mismo tiempo un buen retardo de la llama, por ejemplo, en el índice de oxígeno limitante (LOI).

40 El LOI, que es una medida de la facilidad de extinción, es una medida de la resistencia a la llama de un producto. El LOI es una medida de la concentración mínima de oxígeno de una mezcla de O₂/N₂ requerida para mantener la combustión durante un mínimo de 3 minutos o no propagarse más de 5 cm de la parte superior de la muestra de ensayo.

45 Un valor de LOI elevado significa que se necesita un porcentaje elevado de oxígeno para mantener la combustión, es decir, el compuesto tiene una buena resistencia a la llama. El valor de LOI para una composición retardante de la llama debe ser, como mínimo, de 22 y son deseables valores más elevados. La composición de la presente invención presente un valor de LOI superior al 28%, o superior al 30%.

50 Las muestras de ensayo preparadas con las composiciones de polímero retardante de la llama de la presente invención muestran también, de manera sorprendente, una excelente resistencia a la presión con un valor de indentación muy por debajo del 50%, de manera preferente, por debajo del 30%, cuando se someten a una prueba de presión en caliente durante 6 horas a 80°C.

Ejemplos

55 Procedimientos de medición

a) Índice de fluidez

60 El índice de fluidez MFR₂ se midió según la norma ISO 1133 a 190°C y una carga de 2,16 kg o a 150°C y una carga de 21,6 kg.

b) Determinación del LOI (índice de oxígeno limitante)

65 El LOI se determinó utilizando una unidad de inflamabilidad Stanton Redcroft FTA mediante la norma de Estados Unidos ASTM D 2863-77 y la norma ISO 4589.

Para determinar el valor de LOI, la muestra de ensayo del compuesto a evaluar se prende en una atmósfera de una mezcla de nitrógeno y oxígeno. El contenido de oxígeno en la mezcla de N₂/O₂ se reduce gradualmente hasta que la muestra deja de arder. El porcentaje de O₂ en la mezcla de N₂/O₂ constituye el valor de LOI de los compuestos.

5 Los resultados de LOI se basan en aproximadamente 10 muestras de ensayo de dimensión "150 x 6 mm". Éstas se extraen de una placa de 3 mm de grosor prensada en una prensa Collins (baja presión (20 bar) a 150°C durante un minuto, seguido de alta presión (200 bar) durante cinco minutos a la misma temperatura). La velocidad de enfriamiento fue de 10°C/minuto bajo alta presión. El compuesto se lleva inmediatamente del mezclador a la prensa.

10 c) Propiedades de tracción

La resistencia a la tracción y el alargamiento a rotura se determinaron según la norma ISO527-2. Las piezas de ensayo de tipo halterio se prepararon según la norma ISO 527-2, tipo 5A, a partir de placas moldeadas por compresión de 2,0 mm de grosor.

15 Para la preparación de las placas moldeadas por compresión, los compuestos se extruyeron en cintas delgadas utilizando una extrusora Brabender Plasti-corder con una boquilla de película. La cinta tenía un grosor de 1,5 mm. El perfil de temperaturas utilizado fue 160/170/180°C o 180/190/200°C. La velocidad de la extrusora fue de 50 rpm.

20 Las cintas de la extrusora se utilizaron como material para el moldeo por compresión de las placas. Las cintas se apilaron en un marco. El grosor de la placa depende de la consecutiva prueba a realizar (resistencia al desgarro y prueba de presión: 1 mm; propiedades de tracción: 2 mm). Los compuestos (cintas) se prensaron en placas en una prensa Collin a 200 bar a una temperatura de 170°C, con la excepción del ejemplo comparativo 2 que se prensó a una temperatura de 180°C, durante cinco minutos. La velocidad de enfriamiento fue de 15°C/minuto bajo alta presión.

25 La dirección de la muestra de ensayo fue paralela a la orientación original de las cintas extruidas. El alargamiento a rotura y la resistencia a la tracción se llevaron a cabo a 23°C con una velocidad de alargamiento de 50 mm/min.

30 d) Prueba de presión en caliente/indentación

La prueba de presión se realizó según la norma IEC 60811-3-1 a una temperatura de 80°C durante 6 horas. Se colocó un alambre de 3 mm bajo las placas moldeadas por compresión preparadas según la descripción en la sección c) anterior.

35 e) Densidad

Las densidades se midieron según la norma ISO 1183 en muestras moldeadas por compresión.

40 Las densidades indicadas en las tablas 1 y 2 se toman de las fichas de datos de los respectivos compuestos.

f) Temperatura de fusión

45 Las temperaturas de fusión indicadas en las tablas 1 y 2 se toman de las fichas de datos de los respectivos compuestos.

Ejemplo 1-4 (EJ1-EJ4)

50 Para la mezcla se utilizó un mezclador interno de 375 ml de laboratorio de Brabender PLE 651. El compuesto se produjo con 40 rpm y con una temperatura de precalentamiento de 100°C. En primer lugar, se colocaron en el mezclador interno todos los polímeros y el catalizador de metaloceno a base de cera de propileno en la proporción de % en peso de la composición total, tal como se indica en la tabla 1. A continuación, la mezcla se procesó durante unos segundos. A continuación, se añadieron la carga, el agente de secado y el antioxidante en la proporción de % en peso de la composición total, tal como se indica en la tabla 1. El compuesto se mezcló hasta 150°C.

55 En la composición del ejemplo 1 se utiliza EBA (copolímero de etileno y acrilato de butilo) como componente (A) en lugar del EVA (copolímero de etileno y acrilato de metilo) de los ejemplos 2-4. La composición del ejemplo 3 tiene una mayor cantidad de EVA y una menor cantidad de VLDPE (B), mientras que el polietileno de baja densidad con anhídrido maleico injertado (PE con anhídrido maleico injertado) (D) y la carga recubierta de huntita/hidromagnesita están presentes en las mismas cantidades en todas las composiciones.

60 VLDPE representa un copolímero de etileno de muy baja densidad y corresponde al componente (B). En particular, VLDPE es un copolímero de etileno y octeno.

65 LLDPE representa un copolímero lineal de etileno de baja densidad y corresponde al componente (E). En particular, LDPE es un copolímero lineal de etileno de baja densidad y Ziegler Natta C₄.

Se utiliza un catalizador de metalloceno a base de cera de propileno (cera de PP) como agente auxiliar de procesamiento. Se utiliza óxido de calcio (CaO) como agente de secado y se utiliza tetrakis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol como antioxidante (AO).

5 Los mismos copolímero de etileno (E), agente auxiliar de procesamiento, agente de secado y antioxidante están presentes en las composiciones de los ejemplos.

10 Todas las muestras de ensayo preparadas con las composiciones de los ejemplos 1-4 presentan buenas propiedades mecánicas, retardantes de la llama y resistencia a la presión, tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 1

Tipo	Producto	Temperatura de fusión °C	Densidad g/cm ³	Ejemplo 1 % en peso	Ejemplo 2 % en peso	Ejemplo 3 % en peso	Ejemplo 4 % en peso
EMA	Elvaloy 1125 DuPont	90	0,944		18	20	19
EBA	Lotryl 17BA 04 Arkema	91	0,93	18			
VLDPE	Exact 8203 ExxonMobil	72	0,882	11	11	9	11
LLDPE	LL1104YB ExxonMobil	121	0,918	2,50	2,50	2,50	2,50
PE con anhídrido maleico injertado	Overac 18302 Arkema	123	0,912	3	3	3	3
Cera de PP	Liocene TP PP 1602 Clariant		0,87	2	2	2	2
Carga de huntita/hidromagnesita	Ultracarb LH X 0049 Minelco		2,5	62,80	62,80	62,80	62,80
CaO	Kezadol PCI Kettlitz		2,73	0,4	0,4	0,4	0,4
AO	Irganox 1010 Ciba			0,3	0,3	0,3	0,3

Ejemplos comparativos (C1-C5)

15 Para la mezcla se utilizó un mezclador interno de 375 ml de laboratorio de Brabender PLE 651. El compuesto se produjo con 40 rpm y con una temperatura de precalentamiento de 100°C. En primer lugar, se colocaron en el mezclador interno todos los polímeros y el catalizador de metalloceno a base de cera de propileno en la proporción de % en peso de la composición total, tal como se indica en la tabla 2. A continuación, la mezcla se procesó durante 20 unos segundos. A continuación, se añadieron la carga, el agente de secado y el antioxidante en la proporción de % en peso de la composición total, tal como se indica en la tabla 2. El compuesto se mezcló hasta 150°C.

25 En las composiciones de los ejemplos comparativos se utilizan las mismas cantidades de carga recubierta de huntita/hidromagnesita y componente B que en las composiciones de los ejemplos. Se utilizan tres tipos de EBA (copolímero de etileno y acrilato de butilo) en las composiciones de los ejemplos comparativos como componente (A). En C5, se utiliza una combinación de EBA y EVA. Se utilizan EVA (copolímero de metacrilato y etileno) con anhídrido maleico injertado o EBA (copolímero de etileno y acrilato de butilo) con anhídrido injertado en lugar de PE (polietileno) con anhídrido maleico injertado en C1-C4.

30 VLDPE representa un copolímero de etileno de muy baja densidad y corresponde al componente (B). En particular, VLDPE es un copolímero de etileno y octeno. Todos los ejemplos comparativos incluyen un VLDPE, con la excepción de C5.

35 LLDPE y LDPE corresponden al componente (E). En particular, LLDPE representan un copolímero lineal de etileno de baja densidad y es un copolímero lineal de etileno de baja densidad y Ziegler Natta C4. LDPE representa un polietileno de baja densidad y es un polietileno de baja densidad de alto peso molecular.

40 Se añaden en la composición de los ejemplos comparativos los mismos agente auxiliar de procesamiento, agente de secado y agente antioxidante que en las composiciones de los ejemplos.

Tabla 2

Tipo	Producto	Punto de fusión °C	Densidad g/cm ³	C1 % en peso	C2 % en peso	C3 % en peso	C4 % en peso	C5 % en peso
EBA	Elvaloy 3717 DuPont	96	0,924				18	
EBA	Elvaloy 3427 DuPont	94	0,926					20,5
EBA	Lotryl 17BA 04 Arekma	91	0,93	18	18	18,5		
EVA	Escorene UL00112 ExxonMobil	96	0,936					8
VLDPE	Exact 8203 ExxonMobil	72	0,882	11	11	12	11	
LLDPE	LL1004YB ExxonMobil	121	0,918	2,5	2,5			
LDPE	Riblene FC 10 Polimeri Europa	110						1,5
EVA con anhídrido maleico injertado	Fusabond MC 250D DuPont		0,96		3	4		
EBA con anhídrido maleico injertado	Fusabond A560 DuPont	94	0,93	3				
EBA con anhídrido maleico injertado	Lotader 3210 Arkema	107	0,94				5,5	
PE con anhídrido maleico injertado	Fusabond E608 DuPont	118	0,926					5
Cera de PP	Liocene TP PP 1602 Clariant		0,87	2	2	2	2	1,5
Carga de huntita/hidromagnesita	Ultracarb LHX0049 Minelco		2,5	62,8	62,8	62,8	62,8	62,8
CaO	Kezadol PCI Kettliz		2,73	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
AO	Irganox 1010 Ciba			0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Los ejemplos comparativos C1-C3 muestran buenas propiedades retardantes de la llama, pero malas propiedades mecánicas y valores insatisfactorios para las pruebas de presión en caliente/indentación.

5

El ejemplo comparativo 4 presenta buenas propiedades retardantes de la llama, buena resistencia a la tracción, pero todavía presenta un alargamiento a rotura y valores de las pruebas de presión en caliente/indentación insatisfactorios.

10

El ejemplo comparativo 5 presenta buenas propiedades retardantes de la llama, buena resistencia a la tracción, buenos valores de las pruebas de presión en caliente/indentación, pero todavía presenta un alargamiento a rotura insatisfactorio.

Tabla 3

Propiedad	C1	C2	C3	C4	C5	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Densidad [g/cm ³]	1494	1485	1475	1493	1480	1480	1500	1502	1500
MFI (150°C/21,6) [g/10 min]	12,3	8,6	8,9	16,5	6,3	8,2	4,9	5,5	5,1
Shore A	97	95	96	95	96	94	95	96	97
Shore D	50	50	49	49	53	53	49	50	50
LOI [% O ₂]	30	31	33	35	38	37	31	36	36
Resistencia a la tracción (sin envejecimiento) [MPa]	9	9,9	9,9	11,1	13,3	10,8	10,1	11,8	11,5
Alargamiento a rotura (sin envejecimiento) [%]	52	80	75	116	108	142	173	192	193
Indentación (6 h a 80°C) [%]	50	50	50	50	9	13	22	23	15

15

Tal como se ha demostrado por el ejemplo y los ejemplos comparativos, sólo las composiciones poliméricas de la presente invención presentan las propiedades retardantes de la llama requeridas, a la vez que tienen las propiedades de alargamiento e indentación deseadas.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica retardante de la llama, que comprende:
- 5 (A) un copolímero de etileno preparado a alta presión que comprende grupos polares seleccionados entre los grupos que comprenden ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, acetatos y éster de vinilo, en una cantidad entre el 15 y el 25% en peso de la composición polimérica total;
- (B) un copolímero de etileno preparado con un catalizador de sitio único que comprende unidades de comonomero derivadas de α -olefina C₄ a C₁₂, que tiene una densidad entre 0,860 y 0,910 g/cm³ medida según la norma ISO 1183, en una cantidad entre el 3 y el 20% en peso de la composición polimérica total;
- 10 (C) una carga mineral libre de halógenos que comprende huntita y/o hidromagnesita en una cantidad entre el 45 y el 70% en peso de la composición polimérica total;
- (D) un homopolímero o copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico en una cantidad entre el 1 y el 10% en peso de la composición polimérica total;
- 15 (E) un copolímero de etileno (E) que tiene una densidad entre 0,912 y 0,940 g/cm³ medida según la norma ISO 1183 en una cantidad entre el 1 y el 7% en peso de la composición polimérica total.
2. Composición, según la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno (B) comprende unidades de comonomero derivadas de α -olefina C₈ a C₁₂.
- 20 3. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno (B) está presente en una cantidad entre el 7 y el 15% en peso de la composición polimérica total.
4. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polietileno (B) tiene una densidad entre 0,870 y 0,905 g/cm³ medida según la norma ISO 1183.
- 25 5. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la carga mineral libre de halógenos (C) comprende una mezcla, como mínimo, del 20% de la composición polimérica total de huntita e hidromagnesita.
6. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el comonomero del homopolímero o copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico (D) es una α -olefina.
- 30 7. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta una resistencia a la presión en caliente por debajo del 50% medida según la norma IEC 60811-3-1.
- 35 8. Alambre o cable que comprende la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Alambre o cable, según la reivindicación 8, que comprende una capa de revestimiento que comprende la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 10. Utilización de la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la fabricación de una capa de un alambre o un cable.
11. Procedimiento para la fabricación de la composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende mezclar la composición a una temperatura de hasta 235°C.