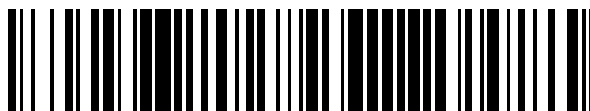


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 457**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04	(2006.01)
C08K 3/00	(2006.01)
H01B 3/44	(2006.01)
H01B 7/295	(2006.01)
C08L 23/06	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)
C08L 23/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2008 PCT/IB2008/002055**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2010 WO10015876**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2008 E 08806880 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2310449**

54 Título: **Cable eléctrico ignífugo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2017

73 Titular/es:

**PRYSMIAN S.P.A. (100.0%)
Viale Sarca 222
20126 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**GRIZANTE REDONDO, EDUARDO y
LUEBBE, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 611 457 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 eléctrico ignífugo

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a cables eléctricos ignífugos, en particular, para la transmisión de energía de baja tensión o de telecomunicaciones. Además, la invención se refiere a composiciones ignífugas, adecuadas para la producción de dichos cables.

10 Los cables ignífugos se producen generalmente mediante la extrusión sobre el núcleo del cable de un revestimiento ignífugo que consiste en una composición de polímero a la que se han dado propiedades ignífugas mediante la adición de un aditivo adecuado. Composiciones a base de poliolefina basadas, por ejemplo, en polietileno o copolímeros de etileno/acetato de vinilo, que contienen un haluro orgánico combinado con trióxido de antimonio como aditivo ignífugo pueden, por ejemplo, ser utilizadas para este propósito. Sin embargo, los aditivos ignífugos halogenados tienen muchos inconvenientes, ya que se descomponen parcialmente durante el procesamiento del polímero, dando lugar a humos halogenados que son tóxicos y corroen las partes metálicas del equipo de procesamiento de polímero. Además, cuando se colocan directamente en una llama, su combustión da lugar a cantidades muy grandes de humos que contienen sustancias tóxicas. Inconvenientes similares se encuentran cuando se utiliza cloruro de polivinilo (PVC) con trióxido de antimonio añadido como polímero de base.

20 En los últimos años, se ha hecho uso de composiciones libres de halógenos en la producción de cables ignífugos, en el que una base de polímero, por lo general hecha de al menos una poliolefina, se mezcla con cargas ignífugas inorgánicas, hidróxidos generalmente, óxidos hidratados o sales hidratadas de metales, en particular de aluminio o magnesio, tales como hidróxido de magnesio o trihidrato de alúmina, o mezclas de los mismos (véase, por ejemplo, las patentes US 4.145.404, 4.673.620, EP 328.051 y EP 530.940).

25 Sin embargo, el uso de cargas ignífugas inorgánicas, tales como hidróxido de magnesio o trihidrato de alúmina, tiene ciertos inconvenientes. En particular, para impartir propiedades ignífugas eficaces, se deben añadir grandes cantidades de la carga inorgánica al material de polímero, por ejemplo para hidróxido de magnesio, generalmente de aproximadamente 120 a 250 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material polímero. Tales altos niveles de carga conducen a una reducción de la capacidad de tratamiento y en las propiedades mecánicas y elásticas de la mezcla resultante, en particular con respecto a la resistencia al impacto, elongación y resistencia a la rotura.

30 En la patente US 5.707.732 se desvela un cable eléctrico o de telecomunicaciones, que se reviste con una composición ignífuga que comprende 100 partes en peso de una mezcla de resina y de 5 a 250 partes en peso de una carga ignífuga. El material de carga es hidróxido de magnesio o trihidrato de aluminio, mientras que la mezcla de resina se compone de: (i) un polietileno hecho usando un sistema de catalizador de sitio único de metaloceno y que tiene una proporción M_w/M_n no mayor que aproximadamente 3; (ii) un polietileno hecho usando un catalizador de metal de transición que no sea un sistema de catalizador de sitio único de metaloceno y que tiene una proporción M_w/M_n mayor que aproximadamente 4; y opcionalmente (iii) un copolímero de etileno y un éster insaturado o un polietileno de muy baja densidad que tiene una densidad no mayor de 0,915 g/cm³; en el que las resinas (i) o (ii) se modifican con un anhídrido de bi-ácido alifático insaturado a través de injerto o copolimerización.

40 La solicitud de patente internacional WO 99/05688 desvela cables autoextinguibles de bajo humo, que están revestidos con una composición ignífuga que comprende hidróxido de magnesio natural como carga ignífuga y, como componentes poliméricos: (a) un homopolímero o copolímero de propileno cristalino; y (b) un copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, y opcionalmente con un dieno, siendo dicho copolímero caracterizado por un índice de distribución de la composición mayor que 45 %, dicho índice se define como el peso porcentaje de moléculas de copolímero que tienen un contenido de alfa-olefina dentro del 50 % del contenido molar total medio de alfa-olefina. Los copolímeros (b) pueden obtenerse mediante copolimerización de etileno con al menos una alfa-olefina, y opcionalmente con un dieno, en presencia de un catalizador de sitio único, en particular un catalizador de metaloceno o un catalizador de geometría restringida. Estas composiciones permiten la producción de cables que combinan una alta resistencia de la llama con buenas propiedades mecánicas. En particular, el copolímero de etileno/alfa-olefina como se define anteriormente mejora la incorporación y dispersión de la carga mineral en la matriz polimérica, mientras que la presencia de homopolímeros o copolímeros de propileno cristalinos de mejora la resistencia a la termocompresión del cable.

55 La solicitud de patente internacional WO 00/19452 desvela cables autoextinguibles de bajo humo, que están revestidos con una composición ignífuga que comprende: (a) un homopolímero o copolímero de etileno que tienen una densidad de 0,905 hasta 0,970 g/cm³, y que se selecciona de: homopolímeros de etileno; copolímeros de etileno con una alfa-olefina; copolímeros de etileno con un éster etilénicamente insaturado; o mezclas de los mismos; (b) un copolímero de etileno con una alfa-olefina, y opcionalmente con un dieno, dicho copolímero (b) tiene una densidad de 0,860 a 0,904 g/cm³, y que se caracteriza por un índice de distribución de la composición mayor que 45 %; (c) hidróxido de magnesio natural en una cantidad tal como para impartir propiedades ignífugas; en el que al menos uno de los componentes poliméricos (a) y (b) contiene grupos silano orgánicos hidrolizables injertados en la cadena del

polímero.

La patente US 6.384.143 se refiere a una composición de caucho que contiene un termoplástico parcial o totalmente reticulado que comprende el producto de 1-99 partes en peso de un copolímero de etileno- α -olefina (A) que contiene una unidad de etileno y una unidad de α -olefina de 3-20 átomos de carbono y preparado usando un catalizador de metaloceno y 1-99 partes en peso de una resina de olefina (B) (la cantidad total de (A) y (B) es 100 partes en peso), el grado de reticulación del copolímero de etileno- α -olefina (A) siendo 50 % o más, y 1 a 500 partes en peso de un elastómero termoplástico (C) que se añade posteriormente al producto reticulado. La resina de olefina (B) puede ser una resina de etileno o una resina de propileno. Las resinas de propileno utilizables más adecuadamente en la invención anterior incluyen, por ejemplo, homopolímeros de polipropileno isotáctico y resinas de copolímero isotáctico. El elastómero termoplástico (C) se puede seleccionar de, entre otros, cauchos de etileno-propileno, cauchos de terpolímero monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) y cauchos de copolímero etileno-octeno. La composición puede producirse a través de un procedimiento que comprende someter el caucho de copolímero (A) y la resina de olefina (B) a la reticulación dinámica, a continuación, añadir luego el elastómero termoplástico (C) en la última etapa de la misma extrusora, amasarlos fundidos, y a continuación, eliminar la composición de la extrusora. La composición puede contener, entre otros, cargas inorgánicas y aditivos ignífugos. Las composiciones se pueden utilizar para una amplia variedad de usos, incluyendo, entre otros, cables.

Sumario de la invención

El solicitante enfrenta al problema de proporcionar cables ignífugos que tenga la temperatura máxima de funcionamiento aumentada (hasta 90 °C) mediante la mejora de la resistencia a la termo-presión mediante el uso de una composición ignífuga que tiene buena capacidad de procesamiento y propiedades mecánicas adecuadas, particularmente en términos de elongación a la rotura. En un intento de resolver el problema anterior, el solicitante trató de mejorar la resistencia al termo-presión de los cables ignífugos descritos en la antes citada WO 99/05688 aumentando la cantidad del homopolímero o copolímero de propileno cristalino. Sin embargo, el solicitante observó que el revestimiento ignífugo resultante muestra una disminución inaceptable de elongación a la rotura, sobre todo después de envejecimiento térmico.

Por otra parte, el solicitante observó que las composiciones ignífugas como se describen en la solicitud de patente citada anteriormente WO 00/19452, aunque proporcionan muy buenas propiedades mecánicas y flexibilidad incluso cuando se utilizan grandes cantidades de carga ignífuga, muestran algunos inconvenientes en términos de procesabilidad. De hecho, las composiciones ignífugas anteriores deben ser extruidas en tasas bajas para evitar la aparición de defectos en el revestimiento de cables, con el consiguiente deterioro de las propiedades mecánicas y el aspecto superficial. En consecuencia la productividad de la planta de extrusión se reduce.

El solicitante encontró que los problemas anteriores se pueden resolver proporcionando al cable con al menos un revestimiento ignífugo hecho de una composición ignífuga como se define en las reivindicaciones adjuntas.

El revestimiento anterior confiere excelentes propiedades ignífugas al cable, con un notable aumento de la resistencia a la presión térmica sin disminuir la capacidad de procesamiento y las propiedades mecánicas, particularmente en términos de elongación a la rotura y la elongación a la rotura después de envejecimiento térmico.

Por otra parte, el solicitante encontró que el revestimiento ignífugo anterior reduce sorprendentemente la absorción de agua cuando el cable está expuesto a un ambiente húmedo. Como se muestra en lo siguiente, las composiciones ignífugas de la invención absorben agua en porcentajes mucho más bajos que los absorbidos por las composiciones poliméricas usadas en la actualidad para el revestimiento de cables eléctricos para ser empleados en ambiente húmedo. Por lo tanto, los cables enfundados con la composición de la invención son adecuados para instalaciones subterráneas.

Por lo tanto, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un cable ignífugo que comprende al menos un conductor y al menos un revestimiento hecho de una composición ignífuga, en el que dicha composición ignífuga comprende:

- (a) de 5 a 25 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero cristalino de propileno;
- (b) de 50 a 90 % en peso de al menos un copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C_3-C_{12} , que tiene una densidad de 0,860-0,904 g/cm³ y un índice de distribución de peso molecular (MWDI) no superior a 5;
- (c) de 5 a 30 % en peso de al menos un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C_3-C_{12} que tiene una densidad de 0,905 hasta 0,970 g/cm³;
- (d) de 80 a 300 % en peso de al menos una carga ignífuga;
- (e) de 0,01 a 5 % en peso de al menos un agente de acoplamiento;

estando los porcentajes referidos al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c);
 en el que el al menos un agente de acoplamiento se selecciona a partir de compuestos de silano que contienen al menos una insaturación etilénica, epóxidos que contienen una insaturación etilénica, ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos que tienen al menos una insaturación etilénica, o derivados de las mismas; y
 en el que el al menos un agente de acoplamiento se añade a la composición en combinación con un iniciador de

radicales con el fin de injertar el al menos un agente de acoplamiento directamente en los componentes de polímero.

A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, excepto donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades, cantidades, porcentajes, etc., han de entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". También, todos los rangos incluyen cualquier combinación de los puntos máximos y mínimos descritos e incluyen cualquier rango intermedio, el que puede o no ser específicamente enumerados en el presente documento.

Según la presente descripción y las reivindicaciones, como "ignífugo" se entiende un cable provisto de un material que tiene la capacidad de retrasar la propagación de la llama según IEC 60332-1-2 (2004).

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición ignífuga que comprende:

- (a) de 5 a 25 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero cristalino de propileno;
- (b) de 50 a 90 % en peso de al menos un copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂, que tiene una densidad de 0,860-0,904 g/cm³ y un índice de distribución de peso molecular (MWDI) no superior a 5;
- (c) de 5 a 30 % en peso de al menos un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂ que tiene una densidad de 0,905 hasta 0,970 g/cm³;
- (d) de 80 a 300 % en peso de al menos una carga ignífuga;
- (e) de 0,01 a 5 % en peso de al menos un agente de acoplamiento;

estando los porcentajes referidos al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c);

en el que el al menos un agente de acoplamiento se selecciona a partir de compuestos de silano que contienen al menos una insaturación etilénica, epóxidos que contienen una insaturación etilénica, ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos que tienen al menos una insaturación etilénica, o derivados de los mismos; y en el que el al menos un agente de acoplamiento se añade a la composición en combinación con un iniciador de radicales con el fin de injertar el al menos un agente de acoplamiento directamente en los componentes de polímero.

Más preferiblemente, la composición ignífuga comprende: de 10 a 20 % del al menos un homopolímero o copolímero de propileno cristalino (a); de 65 a 80 % en peso de al menos un copolímero de etileno (b); de 10 a 20 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero de etileno (c); estando los porcentajes referidos al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c).

Según una realización preferida, la al menos una carga ignífuga está presente en una cantidad de 120 a 250 %, estando los porcentajes referidos al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c).

Descripción detallada de la invención

Preferiblemente, el al menos un homopolímero o copolímero de propileno cristalino (a) tiene una entalpía de fusión de al menos 75 J/g, preferiblemente de al menos 85 J/g. En particular, (a) puede ser seleccionado de:

- (i) homopolímeros de propileno isotácticos con un índice de isotacticidad de al menos 80, preferiblemente de al menos 90;
- (ii) homopolímeros de propileno obtenidos mediante el uso de un catalizador de metaloceno, que tiene un contenido de grupo de cinco (mmmm) de al menos 90 % (determinado por análisis de ¹³C-NMR);
- (iii) copolímeros cristalinos de propileno con etileno y/o al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, con un contenido global de etileno y/o al menos una alfa-olefina no mayor que 10 % en moles;
- (iv) copolímeros de propileno heterofásicos obtenidos mediante polimerización secuencial de propileno y de mezcla de propileno con etileno y/o al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, que contiene al menos 70 % en peso de homopolímero de propileno o de propileno cristalino copolímero de etileno /, con un índice de isotacticidad superior a 80, el resto consistiendo en un copolímero elastomérico de etileno/propileno con un contenido de propileno de 30 a 70 % en peso;
- (v) homopolímeros o copolímeros de propileno cristalinos que tienen estructura sindiotáctica obtenida usando un catalizador de metaloceno.

En cuanto al al menos un copolímero de interpolímero de etileno (b), se caracteriza generalmente por una distribución estrecha del peso molecular, con un índice de distribución de peso molecular (MWDI), definida como la relación entre el peso molecular promedio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n, no superior a 5, preferiblemente de 1,5 y 3,5. El índice de distribución de peso molecular se puede determinar, de acuerdo con procedimientos convencionales, por cromatografía de permeación en gel (GPC).

Con una alfa-olefina C₃-C₁₂ se entiende una olefina de fórmula CH₂=CH-R, donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente, la alfa-olefina es una alfa-olefina C₄-C₈. La alfa-olefina se puede seleccionar, por ejemplo, de: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno y similares. 1-hexeno y 1-octeno son particularmente preferidos.

Opcionalmente, el al menos un copolímero de etileno (b) puede comprender además al menos un comonomero de

dieno. El al menos un comonomero de dieno generalmente tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Preferentemente, dicho comonomero de dieno se selecciona de: diolefinas lineales, no conjugadas o conjugadas, por ejemplo 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno o 1,6-octadieno; dienos monocíclicos o policíclicos, por ejemplo 1,4-ciclohexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, y similares.

5 Preferiblemente, el al menos un copolímero de etileno (b) tiene una entalpía de fusión desde 30 hasta 60 J/g.

Preferiblemente, el al menos un copolímero de etileno (b) tiene un índice de flujo de fusión (MFI), medido según la norma ASTM D 1238/L, de 0,1 a 30 g/10 min, preferiblemente de 0,5 a 5 g/10 min.

10 Preferiblemente, el al menos un copolímero de etileno (b) tiene un índice de distribución de la composición (CDI) de al menos 45 %, el CDI se define como el porcentaje en peso de moléculas de copolímero con un contenido de alfa-olefina dentro del 50 % del contenido molar total promedio de alfa-olefina. El CDI proporciona una medida de la distribución de la alfa-olefina entre las moléculas de copolímero, y puede ser determinada por medio de técnicas de fraccionamiento de aumento de la temperatura por elución como se describe, por ejemplo, en la patente US 5 008 204, o en Wild et al., J. Poly. Sci. Poly. Phys., Ed., Vol. 20, p. 441 (1982).

15 Preferiblemente, el al menos un copolímero de etileno (b) tiene la siguiente composición de monómeros: 75 a 97 % en moles, preferiblemente 90 a 95 % en moles, de etileno; 3 a 25 % en moles, preferiblemente 5 a 10 % en moles, de la al menos una alfa-olefina; 0 a 5 % en moles, preferiblemente 0 a 2 % en moles, de al menos un dieno.

20 Los copolímeros de etileno (b) se pueden obtener por copolimerización de etileno con al menos una alfa-olefina, y opcionalmente con al menos un dieno, en presencia de un catalizador de "un solo sitio", por ejemplo un catalizador de metaloceno, como se describe, por ejemplo, en las patentes US 5 246 783 y US 5 272 236. Los metalocenos usados en la polimerización de olefinas son complejos de coordinación entre un metal de transición, por lo general del grupo IV, en particular titanio, zirconio o hafnio, y dos ligandos de ciclopentadienilo, que están opcionalmente sustituidos, utilizados en combinación con un co-catalizador, por ejemplo un aluminóxano, preferiblemente un metilaluminóxano, o un compuesto de boro (ver, por ejemplo, J. Organometallic Chemistry, 479 (1994), 1-29, US 5 414 040, US 5 229 478 o WO 93/19107, EP 889 091 y EP 632 065). Los catalizadores que son adecuados para la obtención del copolímero de etileno (b) de acuerdo con la presente invención también incluyen los "catalizadores de geometría restringida" descritos, por ejemplo, en EP 416 815, EP 418 044 y US 5 703 187.

25 Ejemplos de copolímeros de etileno (b) que se encuentran actualmente disponibles en el mercado incluyen los productos Engage® de Dow Chemical y Exact® de Exxon Chemical.

30 En cuanto al al menos un homopolímero o copolímero de etileno (c), puede seleccionarse de entre: polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de al menos 0,940 g/cm³, preferiblemente de 0,940 a 0,960 g/cm³; polietileno de densidad media (MDPE) que tiene una densidad de 0,926 hasta 0,940 g/cm³; polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,910 a 0,926 g/cm³. Particularmente preferido es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,910 a 0,926 g/cm³.

35 El al menos un homopolímero de etileno y el copolímero (c) se pueden preparar de acuerdo con técnicas bien conocidas. Más específicamente, HDPE y MDPE pueden prepararse por una homopolimerización de etileno de baja a media presión en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, proporcionando un homopolímero de etileno con un grado de ramificación muy bajo. El LDPE se produce generalmente por un procedimiento de alta presión en el que el etileno se homopolimeriza en presencia de oxígeno o un peróxido como iniciador, dando lugar a cadenas de polietileno de ramificación larga. El LLDPE es un copolímero de etileno de ramificación corta con al menos una alfa-olefina, que tiene generalmente de 3 a 12 átomos de carbono. El LLDPE se puede preparar de acuerdo con procedimientos de baja presión conocidos en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador a base de cromo. En el LLDPE, la alfa-olefina es preferiblemente 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, y está presente en el copolímero en una cantidad de 1 a 15 % en moles.

45 En cuanto a la menos una carga ignífuga, puede ser generalmente seleccionado entre hidróxidos, óxidos hidratados, sales hidratadas de metales, en particular de aluminio o magnesio, tales como: hidróxido de magnesio, trihidrato de alúmina, carbonato de magnesio hidratado, carbonato de magnesio, o mezclas de los mismos.

50 El hidróxido de magnesio se prefiere particularmente, ya que se caracteriza por una temperatura de descomposición muy alta, de alrededor de 340 °C, permitiendo así que sean utilizadas altas temperaturas de extrusión. Particularmente preferido es el hidróxido de magnesio de origen natural, obtenido por trituración de minerales a base de hidróxido de magnesio, tal como brucita o similares, como se describe en la antes citada WO 99/05688.

55 El material de carga al menos un ignífugo se utiliza generalmente en la forma de partículas que son no tratadas o tratadas en superficie con ácidos grasos saturados o insaturados que contienen de 8 a 24 átomos de carbono, o sales metálicas de los mismos, tales como, por ejemplo: ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido láurico; estearato u oleato de magnesio o de zinc; y similares.

Con el fin de aumentar la compatibilidad con los componentes de polímero, el al menos un material de carga

ignífuga puede igualmente ser tratado en la superficie con al menos un agente de acoplamiento, seleccionado, por ejemplo, de silanos o titanatos orgánicos tales como viniltrietoxisilano, viniltriacetilsilano, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetra-n-butilo y similares.

5 Según una realización preferida, la composición ignífuga según la presente invención comprende además al menos un agente de acoplamiento. Dicho agente de acoplamiento se añade preferiblemente para aumentar la interacción entre los grupos activos de la carga ignífuga y las cadenas de polímero y, por tanto, la compatibilidad entre la carga ignífuga y los componentes de polímero.

10 El al menos un agente de acoplamiento se selecciona a partir de compuestos de silano que contienen al menos una insaturación etilénica; epóxidos que contienen una insaturación etilénica; ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos que tienen al menos una insaturación etilénica, o sus derivados, en particular anhídridos o ésteres. El al menos un agente de acoplamiento se añade a la composición en combinación con un iniciador de radicales con el fin de injertar el al menos un agente de acoplamiento directamente en los componentes de polímero.

15 Ejemplos de compuestos de silano que son adecuados para este propósito son: gamma-metacriloxipropil-trimetoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, alilmetildimetoxisilano, alilmetildietoxisilano, viniltris (2-metoxietoxi) silano, viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, viniltrietoxisilano, y similares, o mezclas de los mismos.

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

20 Ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos, que tienen al menos una insaturación etilénica, o sus derivados, que se pueden utilizar 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 estos, o mezclas de los mismos. El anhídrido maleico es particularmente preferido.

25 El al menos un agente de acoplamiento de tipo carboxílico o epóxido mencionados anteriormente (por ejemplo anhídrido maleico) o los silanos con insaturación etilénica (por ejemplo viniltrimetoxisilano) se añade a la mezcla en combinación con un iniciador de radicales con el fin de injertar el al menos un agente de acoplamiento directamente sobre los componentes poliméricos. Un peróxido orgánico tal como perbenzoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de diterc-butilo y similares puede, por ejemplo, ser utilizado como iniciador. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en US-4.317.765 o, en los documentos anteriormente mencionados WO 99/05688 o WO 00/19452.

30 La cantidad del al menos un agente de acoplamiento que se añade a la composición ignífuga puede variar principalmente en función del tipo de agente de acoplamiento y de la cantidad de carga ignífuga, y es de 0,01 a 5 %, preferiblemente de 0,05 a 2 %, en peso con respecto al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c).

35 Según una realización preferida, la composición ignífuga según la presente invención puede comprender además carbonato de calcio. La presencia de carbonato de calcio, además de dar un cierto efecto ignífugo, puede reducir aún más la absorción de agua cuando el cable está expuesto a un ambiente húmedo.

El carbonato de calcio se añade generalmente en una cantidad de 5 a 70 %, preferiblemente de 15 a 50 %, en peso, con respecto al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c).

40 Otros componentes convencionales tales como antioxidantes, coadyuvantes de procesamiento, lubricantes, pigmentos, otras cargas y similares se pueden añadir a la composición ignífuga según la presente invención.

Los antioxidantes convencionales que son adecuados para este propósito son, por ejemplo: trimetildihidroquinolina polimerizada, 4,4'-tio-bis- (3-metil-6-terc-butil) fenol; (fenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi) pentaeritritetra- [3- (3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato], 2,2' tiodietileno bis [3-propionato] y similares, o mezclas de los mismos.

45 Los co-adyuvantes de procesamiento normalmente se añaden a la base de polímero son, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de zinc, ácido esteárico, cera de parafina, cauchos de silicona y similares, o mezclas de los mismos.

50 La composición ignífuga según la presente invención puede comprender además al menos un agente deshidratante, como se describe en WO 00/39810, que es capaz de absorber el agua que puede estar atrapada en la carga ignífuga y que se libera durante el calentamiento causado por el procedimiento de extrusión. Los agentes deshidratantes adecuados son: óxido de calcio, cloruro de calcio, alúmina anhidra, zeolitas, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de bario, o mezclas de los mismos.

La composición ignífuga según la presente invención se usa preferiblemente en una forma no reticulada, con el fin de obtener un revestimiento con propiedades termoplásticas que así es reciclable.

La composición ignífuga según la presente invención se puede preparar por la mezcla de los componentes de

polímero, el al menos una carga ignífuga y los otros aditivos que pueden estar presentes de acuerdo con técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo utilizando un mezclador interior del tipo que contiene rotores tangenciales (Banbury) o de rotores de interbloqueo, o en mezcladores continuos del Ko-Kneader (Buss) o del tipo del tipo de doble tornillo de co-rotación o contra-rotación.

- 5 En una realización preferida de la invención, el al menos un homopolímero o copolímero de propileno cristalino (a); el al menos un copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂ (b); y el al menos un material de carga ignífuga (d) se mezclan primero, por ejemplo, con una de las técnicas descritas anteriormente (mezcla interior o continua) para formar una mezcla sustancialmente homogénea. Luego, durante el procedimiento de extrusión del cable, se añade la mezcla resultante con el al menos un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂ (c).

La composición ignífuga según la presente invención se puede usar para revestir un conductor directamente, o para hacer una funda exterior sobre un conductor previamente revestido con una capa aislante. Por otra parte, la composición ignífuga según la presente invención se puede utilizar para hacer que el material de carga que forma una estructura continua tenga una forma sustancialmente cilíndrica alrededor de una pluralidad de conductores. La aplicación de la composición ignífuga puede llevarse a cabo, por ejemplo, por extrusión. Cuando dos capas están presentes, la extrusión puede llevarse a cabo en dos etapas separadas, es decir, mediante la extrusión de la capa interior sobre el conductor en una primera pasada y luego la capa exterior sobre esta capa interior en una segunda pasada. Ventajosamente, el procedimiento de revestimiento puede llevarse a cabo en una sola pasada, por ejemplo por medio de un procedimiento de "tándem", en el que se usan dos extrusores separados dispuestos en serie, o alternativamente por co-extrusión usando un solo cabezal de extrusión.

Más detalles serán ilustrados en la siguiente descripción detallada, con referencia a las figuras adjuntas, en donde:

- la figura 1 es una vista en sección transversal de un cable eléctrico ignífugo de baja tensión del tipo unipolar de acuerdo con una primera realización;
 la figura 2 es una vista en sección transversal de un cable eléctrico ignífugo de baja tensión del tipo unipolar según una segunda realización;
 la figura 3 es una vista en sección transversal de un cable eléctrico de baja tensión ignífugo del tipo tripolar.

Para los fines de la presente invención, el término "baja tensión" generalmente significa una tensión de menos de 5 kV, preferiblemente menos de 2 kV, y aún más preferiblemente menos de o igual a 1 kV.

- 30 Con referencia a la figura 1, un cable (11) ignífugo comprende un conductor (12) metálico, una capa (13) interior eléctricamente aislante y una capa (14) exterior hecha de una composición ignífuga según la presente invención.

La capa (13) interior puede estar hecha de una composición de polímero reticulada o no reticulada, preferentemente libre de halógenos, seleccionada, por ejemplo, a partir de: poliolefinas (homopolímeros o copolímeros de diferentes olefinas), copolímeros de olefina/éster etilénicamente insaturado, poliésteres, poliéteres, copolímeros de poliéster/poliéter y mezclas de los mismos. Ejemplos de tales polímeros son: polietileno (PE), en particular PE de baja densidad lineal (LLDPE); polipropileno (PP); copolímeros termoplásticos de propileno/etileno; cauchos de etileno-propileno (EPR) o cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM); cauchos naturales; cauchos de butilo; copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA); copolímeros de etileno/acrilato de metilo (EMA); copolímeros de etileno/acrilato de etilo (EEA); copolímeros etileno/acrilato de butilo (EBA); copolímeros de etileno/alfa-olefina, y similares. También es posible utilizar el mismo material polímero de base tanto para la capa (23) interior como para la capa (24) exterior.

Con referencia a la figura 2, un cable (21) comprende un conductor (22) directamente revestido con una composición ignífuga según la presente invención para formar una capa (23) exterior, sin la interposición de cualquier capa aislante. En este caso la capa (23) exterior también actúa como aislamiento eléctrico. Una capa delgada de polímero (no se muestra) que actúa como un revestimiento anti-abrasivo, también se puede aplicar exteriormente a la capa (23) exterior.

Para dar un colorante de identificación en el cable, un pigmento se puede añadir opcionalmente a los materiales que forman la capa (23) exterior o a la capa anti-abrasivo. Alternativamente, un hilo de color se puede aplicar exteriormente.

- 50 Con referencia a la figura 3, un cable (31) del tipo tripolar comprende tres conductores (32), cada uno revestido con una capa (33) aislante, de los cuales dos son conductores de fase, el tercero es el conductor neutro. Las capas (33) aislantes pueden estar hechas de un material de polímero aislante como se describió anteriormente, o también de una composición ignífuga, en particular de acuerdo con la presente invención. Los conductores (32) así aislados están trenzados juntos y los intersticios entre los conductores (32) aislados están llenos de un material (35) de carga para formar una estructura continua que tiene una forma sustancialmente cilíndrica. El material (35) de carga es preferentemente un material ignífugo, generalmente una baja viscosidad, polímero de bajo coste carga de una carga ignífuga tal como los descritos anteriormente. Alternativamente, el material (35) de carga puede estar formado por la composición ignífuga según la invención. En la estructura así obtenida se aplica una funda exterior (46) hecha de la

composición ignífuga según la presente invención, por lo general por extrusión.

Las figuras 1, 2, y 3 muestran solo algunas posibles realizaciones de cables ignífugos según la presente invención. Las modificaciones adecuadas se pueden hacer a estas formas de realización, sin apartarse por ello del alcance de la presente invención. En particular, los cables de telecomunicaciones o cables de transmisión de datos, o cables de energía/telecomunicaciones también combinados, se pueden producir usando las composiciones ignífugas según la presente invención. Además, aunque la presente descripción se dirige principalmente a cables ignífugos, las composiciones ignífugas según la invención se pueden utilizar para impartir propiedades ignífugas a otros artículos, en particular a otros dispositivos eléctricos, tales como uniones o terminaciones de cables eléctricos.

Los siguientes ejemplos de trabajo se proporcionan para ilustrar mejor la invención, pero sin limitarla.

10 Preparación de las composiciones ignífugas

Las composiciones ignífugas de los ejemplos presentados en este documento a continuación se prepararon en un mezclador continuo de doble tornillo co-giratorio, (150 mm de diámetro y L/D = 45). La mezcla se llevó con una producción de 1500 Kg/hora, y la temperatura de fusión de 230 °C.

Preparación de los cables ignífugos

15 Muestras de cable se obtuvieron mediante la extrusión de la composición ignífuga como un revestimiento exterior (referido como 36 en la figura 3) sobre un núcleo de cable tripolar para llegar a un diámetro final de 10 mm. La velocidad de extrusión aplicada fue tan rápida como sea posible, pero limitada por la necesidad de obtener un acabado superficial del cable óptimo.

Medición de las propiedades mecánicas

20 La resistencia a la tracción y elongación a la rotura se midieron de acuerdo con CEI EN 60811-1-1 (2001), utilizando las pesas obtenidas a partir del revestimiento de cables.

Las mismas mediciones de las propiedades mecánicas también se realizaron después de envejecimiento térmico, llevado a cabo en las mismas muestras de cable después de la exposición en el aire del horno de envejecimiento durante 168 horas a 110 °C.

25 Medición de la resistencia de la llama

Muestras de cable, preparadas como se ha descrito anteriormente para ensayos mecánicos, se sometieron a un ensayo de resistencia a la propagación vertical de la llama para un solo cable, de acuerdo con la CEI EN 50265-2-1 (1999-09), que prevé someter a una muestra de 600 mm cm de largo, colocada verticalmente, a la acción directa de una llama de 1 kW Bunsen aplicada durante 1 min a una inclinación de 45° con relación a la muestra. La prueba se pasa cuando la longitud de combustión es inferior a 425 mm.

30

Medición de la resistencia a la termo-presión

Muestras de revestimientos de cable, preparadas como se ha descrito anteriormente para los ensayos mecánicos, fueron sometidas a la prueba de presión a alta temperatura, de acuerdo con CEI EN 60811-3-1 (2001-06), a 90 °C durante 4 horas y k = 0,4. Se midió la deformación del espesor del revestimiento ignífugo (expresada como % con respecto al espesor inicial): la prueba se pasa cuando la deformación es menos de 50 %.

35

Ejemplos 1-5

Las composiciones ignífugas como se informa en la siguiente Tabla 1 se prepararon y ensayaron como se informó anteriormente. Las cantidades se expresan como partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los componentes poliméricos (a), (b) y (c).

40

TABLA 1

EJEMPLO	1 (*)	2 (*)	3 (*)	4 (*)	5
Engage® 8003	85,00	60,00	70,00	70,00	73,00
Moplen® RP 315 H	15,00	--	--	30,00	13,00
Clearflex® CLB0	--	40,00	30,00	--	14,00
Hydrofy® G 2,5	166,00	146,00	170,00	156,00	143,00
Microcarb® SM	40,00	32,50	30,00	25,00	34,00

(continuación)

EJEMPLO	1 (*)	2 (*)	3 (*)	4 (*)	5
Aditivos	5,5	4,5	5,6	5,1	4,7
(*) comparativa					

5 Engage® 8003: copolímero de etileno/1-octeno obtenido mediante catálisis de metalloceno: relación en peso de etileno/1-octeno = 82/18 (5,5 % en mol de 1-octeno); $d = 0,885 \text{ g/cm}^3$; MFI = 1,0 g/10'; CDI > 70 %; $\Delta H_{2m} = 55,6 \text{ J/g}$ (comercializado por Dow Chemical);

Moplen® RP 315 H: copolímero cristalino aleatorio de propileno/etileno:

$d = 0,900 \text{ g/cm}^3$; MFI = 9,0 g/10'; $T_{2m} = 154 \text{ °C}$; $\Delta H_{2m} = 90,6 \text{ J/g}$ (comercializado por Basell Poliolefinas);

10 Clearflex® CLB0: LLDPE obtenido por titanio Ziegler-Natta:

$d = 0,911 \text{ g/cm}^3$; MFI = 2,2 g/10'; $T_{2m} = 123 \text{ °C}$ (comercializado por Polimeri Europa);

Hydrofy® G 2,5: hidróxido de magnesio natural que se obtiene moliendo brucita (comercializada por Nuova Sima S.r.l.); $d_{50} = 2,9 \text{ }\mu\text{m}$; superficie BET = $7,02 \text{ g/cm}^3$.

Microcarb® SM: carbonato de calcio (comercializado por Nuova Sima S.r.l.).

15 Aditivos: mezcla de antioxidantes, agentes de procesamiento y compatibilizadores.

Los resultados de los ensayos descritos anteriormente se presentan en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

EJEMPLO	Valores requeridos	1 (*)	2 (*)	3 (*)	4 (*)	5
Resistencia a la tracción (MPa)	>9	11	10	12	13,8	13,3
Elongación a la rotura (%)	>125	165	175	140	168	184
Resistencia a la tracción después del envejecimiento (110 °C; 7 días) (MPa) (% de variación)	> 9 (máx ± 30 %)	12,5 (+14 %)	12,1 (+21 %)	13,8 (+15 %)	14,4 (+4 %)	15,1 (+14 %)
Elongación a la rotura después de envejecimiento (110 °C; 7 días) (% de variación)	≥100 (máx ±40 %)	143 (-13 %)	150 (-14 %)	115 (-18 %)	88 (-47 %)	145 (-21 %)
Resistencia a la termopresión 90 °C (%)	<50	100	15	30	17	25
Resistencia al fuego	Si/no	sí	sí	sí	Sí	sí
Velocidad de extrusión (m/min)		130	35	45	120	140
(*) comparativa						

20 La muestra de cable con la composición comparativa 4 no pasa la prueba de envejecimiento térmico mostrando una caída inaceptable en la elongación de rotura a partir de entonces.

La muestra de cable con la composición comparativa 1 es totalmente deformada durante la prueba de termopresión.

25 Durante la extrusión de cables con las composiciones comparativas 3 y 4, un acabado de superficie aceptable no se podría obtener con la velocidad de extrusión más rápida que, respectivamente, 35 y 45 m/min, inadecuadas para una fabricación rentable.

ES 2 611 457 T3

La composición 5 de acuerdo con la invención proporciona el cable con todas las características mecánicas y de fabricación buscadas.

Medición de la absorción de agua

- 5 Revestimientos de muestras de Cables, preparados como se ha descrito anteriormente para los ensayos mecánicos, fueron sometidos a la prueba de absorción de agua gravimétrica, de acuerdo con CEI EN 60811-1-3 (2001), a 100 °C durante 24 horas.

TABLA 3

Ejemplo	Absorción de agua % en peso
5	0,1
6*	4,4
(*) comparativa	

- 10 El revestimiento de la muestra de cable 6* se hace de una composición libre de plomo, de PVC estabilizado Ca/Zn ignífugo.

REIVINDICACIONES

1. Un cable ignífugo que comprende al menos un conductor y al menos un revestimiento fabricado de una composición ignífuga, en el que dicha composición ignífuga comprende:
- 5 (a) de 5 a 25 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero cristalino de propileno;
 (b) de 50 a 90 % en peso de al menos un copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂, que tiene una densidad de 0,860 a 0,904 g/cm³ y un índice de distribución de peso molecular (MWDI) no superior a 5;
 (c) de 5 a 30 % en peso de al menos un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂ que tiene una densidad de 0,905 a 0,970 g/cm³;
 (d) 80 a 300 % en peso de al menos una cargacarga ignífuga;
 10 (e) de 0,01 a 5 % en peso de al menos un agente de acoplamiento;
- estando los porcentajes referidos al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c);
 en el que el al menos un agente de acoplamiento se selecciona a partir de compuestos de silano que contienen al menos una insaturación etilénica, epóxidos que contienen una insaturación etilénica, ácidos monocarboxílicos o
 15 ácidos dicarboxílicos que tienen al menos una insaturación etilénica, o derivados de los mismos; y
 en el que el al menos un agente de acoplamiento se añade a la composición en combinación con un iniciador de radicales con el fin de injertar el al menos un agente de acoplamiento directamente en los componentes de polímero.
2. El cable ignífugo según la reivindicación 1, en el que la composición ignífuga comprende:
- 20 de 10 a 20 % en peso del al menos un homopolímero o copolímero de propileno cristalino (a);
 de 65 a 80 % en peso de al menos un copolímero de etileno (b);
 de 10 a 20 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero de etileno (c); estando los porcentajes referidos al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c).
- 25 3. El cable ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos una cargacarga ignífuga está presente en una cantidad de 120 a 250 %, refiriéndose los porcentajes al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c).
4. El cable ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un homopolímero o copolímero de propileno cristalino (a) tiene una entalpía de fusión de al menos 75 J/g.
- 30 5. El cable ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un copolímero de etileno (b) tiene un índice de distribución de peso molecular (MWDI) de 1,5 a 3,5.
6. El cable ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las alfa-olefinas C₃-C₁₂ en el al menos un copolímero de etileno (b) y en el por lo menos un copolímero de etileno (c), iguales o diferentes unos de otros, se seleccionan de: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4- metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno.
- 35 7. El cable ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un copolímero de etileno (b) tiene la siguiente composición de monómeros:
- 75 a 97 % en moles de etileno; 3 a 25 % en moles de al menos una alfa-olefina; 0 a 5 % en moles de al menos un dieno.
- 40 8. El cable ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un homopolímero o copolímero de etileno (c) se selecciona entre: polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de al menos 0,940 g/cm³, preferiblemente de 0,940 a 0,960 g/cm³; polietileno de densidad media (MDPE) que tiene una densidad de 0,926 a 0,940 g/cm³; polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,910 a 0,926 g/cm³.
- 45 9. El cable ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos una cargacarga ignífuga se selecciona de entre hidróxidos, óxidos hidratados, sales hidratadas de metales.
10. El cable ignífugo según la reivindicación 9, en el que el al menos una cargacarga ignífuga es hidróxido de magnesio.
11. El cable ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición ignífuga comprende además carbonato de calcio.
- 50 12. El cable ignífugo según la reivindicación 11, en el que el carbonato de calcio se añade en una cantidad de 5 a 70 % en peso, con respecto al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c).
13. El cable ignífugo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición ignífuga es no reticulada.
14. Una composición ignífuga que comprende:

- (a) de 5 a 25 % en peso de al menos un homopolímero o copolímero de propileno cristalino;
- (b) de 50 a 90 % en peso de al menos un copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂, que tiene una densidad de 0,860 a 0,904 g/cm³ y un índice de distribución de peso molecular (MWDI) no superior a 5;
- 5 (c) de 5 a 30 % en peso de al menos un homopolímero de etileno o copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂ que tiene una densidad de 0,905 a 0,970 g/cm³;
- (d) de 80 a 300 % en peso de al menos una cargacarga ignífuga;
- (e) de 0,01 a 5 % en peso de al menos un agente de acoplamiento;
- estando los porcentajes referidos al peso total de los componentes poliméricos (a), (b) y (c);
- 10 en el que el al menos un agente de acoplamiento se selecciona a partir de compuestos de silano que contienen al menos una insaturación etilénica, epóxidos que contienen una insaturación etilénica, ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos que tienen al menos una insaturación etilénica, o derivados de los mismos; y
- en el que el al menos un agente de acoplamiento se añade a la composición en combinación con un iniciador de radicales con el fin de injertar el al menos un agente de acoplamiento directamente en los componentes de polímero.
- 15 15. La composición ignífuga según la reivindicación 14, definida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-13.

FIG 1

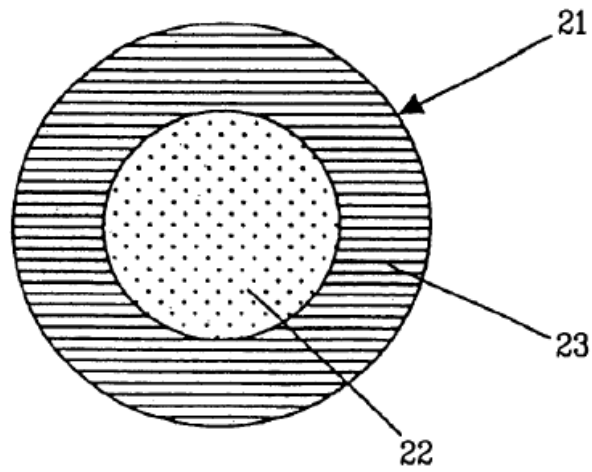
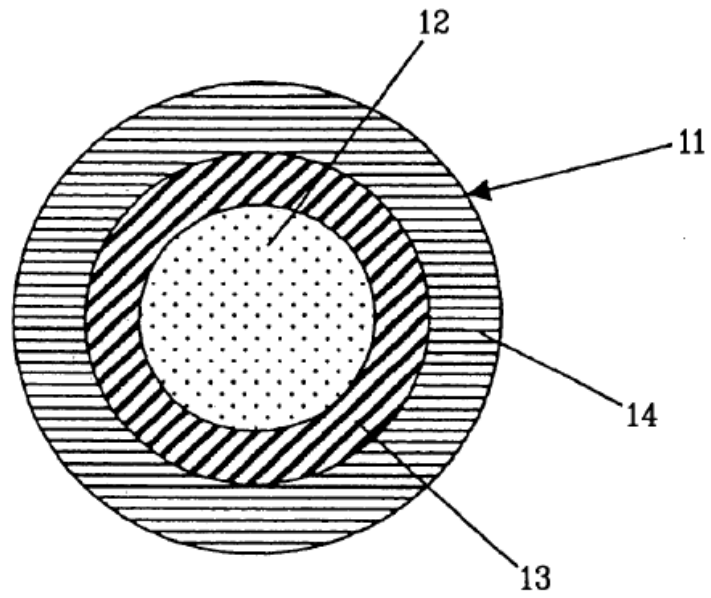


FIG 2

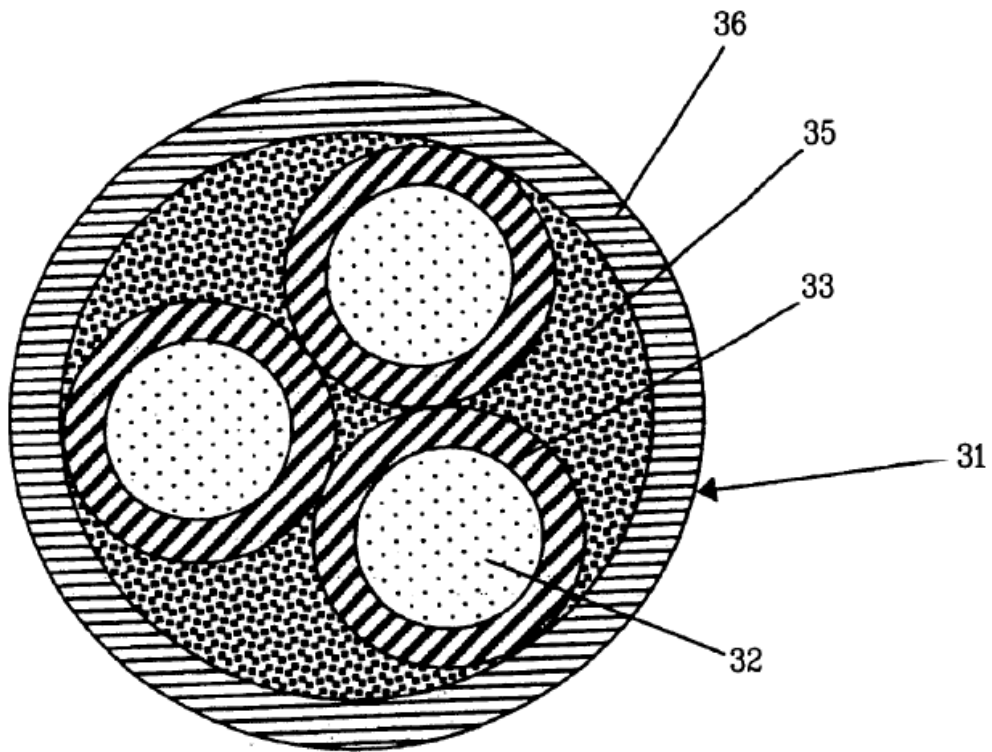


FIG 3